كيفية وطرق إحداث فعل المبيدات على الحشرات والنبات والثدييات





إعداد

أ. د. زيدان هندي عبد الحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم

كلية الزراعة - جامعة عين شمس

الناشر

كانزا جروب

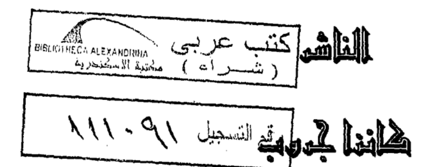
كيفية وطرق إحداث فعل المبيدات على الحشرات والنباتات والثدييات

الأستاذ الدكتور :

زيدان هندي عبدالحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم

كلية الزراعة - جامعة عين شمس



الناشر

كانزا جروب

٢٠٠٩/٢٠١٠

كيفية وطرق إحداث فعل المبيدات على الحشرات والنباتات والثدييات

** إعداد : الأستاذ الدكتور :

زيدان هندي عبدالحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم

كلية الزراعة – جامعة عين شمس

** الناشر :

كانتا جروب

١٦ شارع الفلاح برج الهدي – متفرع من شارع شهاب

المهندسين – الجيزة – جمهورية مصر العربية

ت / ف : ٣٠٥٣٦٠٥ – ٣٠٥٣٦٠١ – ٣٠٥٣٦٠٢ (٢٠٢)

** الطبعة :

الأولي ٢٠٠٩ (جميع حقوق الطبع والنشر ٠٠ محفوظة للناشر)

** رقم الإيداع : ٢٠٠٩ / ١٥٣٧

إهداء

إلي

والدي ووالدتي رحمة الله عليهما

تحية وإعزاز وتقدير إلي زوجتي العزيزة

أ.د. نجوي محمود محمد حسين

رئيس بحوث معهد بحوث وقاية النبات

مركز البحوث الزراعية – وزارة الزراعة

الزوجة التي شاركتني مر الحياة وحلوها .. وكانت لي عونا كبيرا .. ولأسرتي خير راعيا
مع الدعاء أن يحفظها الله ويرعاها

ابنائي الأعزاء

عمر زيدان ، أيمن زيدان ، خالد زيدان

وفقهم الله .. فقد كانوا عونا وسندا لنا كل الوقت

أساتذتي وزملائي

بكلية الزراعة – جامعة عين شمس – الجامعات الأخري – ومراكز البحوث والمعاهد البحثية

لما قدموه لي من عون صادق

احفادي :

زياد عمرو	سلمي أيمن	جمانة خالد
زينة عمرو	سليم أيمن	مريم خالد

﴿بِسْمِ اللهِ الرَّحْمنِ الرَّحِيمِ﴾

يَا أَيَّتُهَا النَّفْسُ الْمُطْمَئِنَّةُ (٢٧)

ارْجِعِي إِلَى رَبِّكِ رَاضِيَةً مَّرْضِيَّةً (٢٨) فَادْخُلِي فِي عِبَادِي (٢٩) وَادْخُلِي جَنَّتِي (٣٠)

(سورة الفجر ٢٧: ٣٠)

الى الزوجة العزيزة الفاضلة الزوجة التى شاركتنى مر الحياة و حلوها ..
و كانت لى عونا كبيرا ..ولأسرتى خير راعيا
المرحومة بإذن الله تعالى

أ.د. نجوى محمود محمد حسين

رئيس بحوث معهد بحوث وقاية النبات
مركز البحوث الزراعية – وزارة الزراعة

اللهم ياحنان يامنان ياواسع الغفران اغفر لها وارحمها وعافها واعف عنها وأكرم نزلها ووسع مدخلها وأغسلها بالماء والثلج والبرد ونقها من الذنوب والخطايا كما ينقى الثوب الأبيض من الدنس

اللهم أبدلها دارا خيرا من دارها وأهلا خيرا من أهلها والحقها بزوجها وأدخلها الجنة وأعذها من عذاب القبر ومن عذاب النار

اللهم اجعل عن يمينها نورا وعن شمالها نورا ومن امامها نورا ومن فوقها نورا حتى تبعثها آمنا مطمئنا فى نور من نورك
اللهم أجعل قبرها روضة من رياض الجنة ولا تجعله حفرة من حفر النار

اللهم أفسح له قبرها ومد بصرها وأفرش قبرها من فراش الجنة

محتويات الكتاب

الصفحة

• مقدمة الكتاب

علي مدي سنوات طويلة كنت اتطلع ان يجئ اليوم الذي استطيع بعون الله سبحانه وتعالي ودعاء الوالدين وتشجيع زوجتي العزيزة رحمة اللة عليها واولادي الأعزاء أن أقدم لزملائي وطلاب ودارسي علوم المبيدات ومكافحه الأفات معلومات عن طرق وكيفية أحداث الفعل للمبيدات علي الحشرات ومسببات الامراض النباتية والنباتات والثدييات ،تفيد هذه الدراسات في تسهيل الحصول علي مركبات تحاكي ماهو موجود فعلا مع مزيد من التحسيين في الأداء والكفاءة ضد الأفة المستهدفة مع تقليل التأثيرات الجانبية الضارة علي البيئة والصحه العامة او الحصول علي تراكيب كيميائية جديدة متميزة في الفاعلية والسلوك والأمان النسبي عماهو متاح في الأسواق .لايمكن تحقيق هذة الأهداف دون الأسترشاد بما هو معروف عن مكان إحداث الفعل وطرق إحداث التأثير المرغوب .معرفة هذة الجزئيات الهامة والمحدودة تمكن من إيجاد مضادات التسمم ووضع نظام علاج المصابين من جراء التعرض للمبيد .

في البداية ترسخت لدي فكرة تناول شامل لطرق وكيفية حدوث فعل المبيدات وما يحدث لها من تمثيل وتحول خارج وداخل أجسام الكائنات الحية وعندما قاربت علي النهاية وجدت ان اصدار يحتوي علي هذة المعلومات الشاملة قد يؤدي الي أرهاق القارئ الزميل ماديا وعلميا .لذلك استقر الرائ علي ان يتناول هذا الكتاب سردمرجعي عن كيفية وطرق إحداث فعل المبيدات علي الحشرات ومسببات الأمراض النباتية والنباتات والثدييات وغيرها من الكائنات الحية .

لقد تم تناول الموضوع في عشرة ابواب علي النحو التالي :

1. استعراض مختصر عن المبيدات : مالها وما عليها
2. لماذا يكون السم مؤذي ويحدث التأثيرات السامة ؟
3. انتاج واستهلاك المبيدات علي مستوي العالم وامريكا ومصر
4. المبيدات التي تتداخل في العمليات الحيوية الهامة لجميع الكائنات الحية
5. باسيلليس ثورينجنيز و توكسيناتها .
6. المثبطات الخاصة للانزيمات
7. التداخل مع تحويل الإشارات فى الأعصاب
8. المبيدات التى تعمل كجزيئات إشارية
9. مشاكل المقاومة و معاودة الظهور و الأحلال فى الآفات من جراء الأستخدامات غير الواعية للمبيدات .
10. إنتقال و هدم مبيدات الآفات

الزملاء الأعزاء العاملون فى مجال تخليق المبيدات و من يتطلعون دائما إلى الحصول على تراكيب كيمائية جديدة سواء تلك التى تحاكى تراكيب مستخدمة فعلا أو تلك التي يتحصل عليها من المصادر الطبيعية خاصة النباتية اومن خلال التخليق الكيميائى المبرمج و المصمم جيداً ...أرجو المعذرة على إغفال آية جزئية فى هذا الموضوع الشيق و الصعب أو إن كان جانبى الصواب فى تناول جزئية معينة .أدعو الله سبحانه و تعالى لكم جميعا بموفور الصحة و العافية و يوفقكم فى تحقيق رسالة التعليم الجامعى و البحث العلمى فى مجال المبيدات و البيئة . لا يفوتنى فى هذا المقام الا أن أشير إلى ضرورة عدم التسرع بل وجوبية التأنى عند حصول الباحث على تراكيب من خلال التخليق في الأعلان عن حصوله على مركب جديد قبل أن يتأكد من خلال الهيئات المتخصصة و ما هو متوفر فى قاعدة المعلومات العالمية من أنه مركب جديد فعلا حتي لايقع الزميل في خطا ما اعلنه ويسئ لنفسة اولاً وللهيئة التي يعمل بها ....

وعلي اللة قصد السبيل ،،،،

أ.د زيدان هندي

الباب الأول

أولا : استعراض شامل للمبيدات في برامج الإدارة المتكاملة للسيطرة على الآفات : ما لها وما عليها

مقدمة

المبـيدات تمـثل تطور حديث فى الزراعة . لقد استخدمت قليل من الكيمائيات غير العضـوية مثل الكبريت ومركبات الزرنيخ لعدة قرون ولكن الكيميائيات العضوية المخلقة لـستخدمت كمبـيدات مـنذ منتصف القرن العشرين . قبل هذا التاريخ كانت الممرضات النباتـية والنيماتودا وآفات مفصليات الأرجل تكافح بالوسائل الزراعية وانتخاب الأصناف المقاومـة وكـذلك المكافحة الحيوية . الكيميائيات التى طورت منذ ١٩٤٠ حققت مكافحة للأفـات لـم يمكـن تحقيقها بالطرق الأخرى وفى معظم الحالات وعلى جانب كبير من الأهمـية حققـت المكافحـة التى لم تتحقق من قبل . بسبب الفاعلية وسهولة التطبيق لهذه المبيدات فإنها انتشرت وطورت بسرعة وعلى نطاق واسع .

مكافحـة الحشـرات تخـتلف لحـد مـا عن مكافحة مفصليات الأرجل والنيماتودا والممرضات النباتية . بسبب ثبات التأثير المدمر للحشائش على الإنتاجية المحصولية فإن أهمـية مكافحـة الحشائش أصبحت أمرا محتوما . قبل تطور مبيدات الحشائش العضوية الاختـيارية كانت معظم عمليات مكافحة الحشائش فى الخطوط المزروعة تتحقق بواسطة العمالـة الأدمية . تيسر مبيدات الحشائش الكيميائية الاختيارية أنقصت بشكل درامى كبير العمالة الآدمية الضرورية لمكافحة الحشائش وقد يكون هذا هو السبب الرئيسى للاستخدام العريض وانتشار مبيدات الحشائش لهذا الغرض .

بعـض نواحـى تقـويم استخدام المبيدات قد تقود القارئ لاستنتاج أن الأفات يمكن السيطرة عليها بالإدارة بدون استخدام المبيدات . من الناحية النظرية فإن استخدام المبيدات لإدارة السيطرة على الممرضات ومفصليات الأرجل يمكن أن يتخلى عنها إذا كانت نتيجة الفقـد المحصولى والضرر على نواتج الحصاد مقبولة. النمو السريع لمجموع سكان العالم جعلـت مـن هذا الأمر غير مقبول . المجتمعات الغربية الصناعية لا تستطيع التخلى عن مبـيدات الحشـائش لأن الحشائش التى لا تكافح تدمر الإنتاج المحصولى كما أنه لا توجد عمالـة آدمية متوفرة لمكافحة الحشائش فى غياب مبيدات الحشائش . فى الولايات المتحدة الأمريكية والكثير من الدول الأوربية الغربية فإن أقل من ٢% من مجموع السكان يعملون فـى الزراعة . من غير المستحب فيما عدا تحت ظروف كوارث أو فواجع نقص الطعام والغذاء فإن الناس فى الدول الصناعية ترحب بالعزيق أو نزع الحشائش يدويا على امتداد

الفتــرة الضــرورية لتعضيد الزراعة على المستوى العريض . مع الحاجة للانتاج الكبير للغذاء والالياف على المستوى العريض فإن الافات يجب ان يستمر السيطرة عليها بالادارة المتكاملة مع الاستخدام العقلانى للمبيدات كاحد مكونات تكتيك الإدارة للأفات IPM .

مميزات المبيدات

الســؤال المطــروح الأن : لماذا بقيت المبيدات من المكونات الهامة للعديد من نظم IPM ؟ تـوجد أســباب عديدة ولو أنها لا تسرى بالتساوى على جميع مراتب المبيدات . بعض من هذه الأسباب حقيقية والبعض الأخر يمكن إدراكه .

١- المبــيدات تقــدم مكافحة لبعض أنواع الأفات حيث لم تكن هناك تكتيكات أخرى فعالة متاحة قبلاً .

٢- المبــيدات قــد تكون غير مكلفة بالمقارنة بتكتيكات إدارة السيطرة على الأفات البديلة خاصة العديد من مبيدات الحشائش حيث البديل عنها هى العمالة البشرية. فــى كاليفورنــيا مع إنتاج بنجر السكر أظهر تحليل المكافحة بواسطة Norris ١٩٩٥ أن ٥٠ – ١٠٠ دولار أمريكى لكل آكر وهي ثمن مبيد الحشائش تستطيع أن تحقق مكافحة حشائش تفوق تكلفة ٤٠٠ – ٧٠٠ دولار أمريكى لكل آكر ثمن العــزيق اليدوى . التحليل الاقتصادى للتكلفة – الفائدة ضرورى للتقييم المناسب للفوائد الفعلية الناجمة عن استخدام المبيدات فى IPM .

٣- العديد من الفوائد الاقتصادية من استخدام المبيدات ترجع إلى الزيادة فى الإنتاجية المحصــولية مــنذ ١٩٥٠ فــى أمريكا وهى فى جزء منها ترجع إلى استخدام المبــيدات فــى توافــق وتزامن مع استخدام الأصناف النباتية المحسنة ومختلف العمليات الزراعية .

٤- اســتخدام المبــيدات قــد يــتطلب طاقة أقل عما هو الحال مع تكتيكات الإدارة باستخدام البدائل بما فيها العزيق والتى تتطلب وقود للجرارات . بالنسبة للمبيدات الحشرية والفطرية وجد أن المقاومة النباتية والمكافحة الحيوية أكثر كفاءة وتحقق الفاعلية من منظور تكاليف الطاقة خاصة إذا أخذ فى الاعتبار تكاليف إنتاج ونقل المبيدات الفطرية والحشرية .

٥- المبــيدات تــتطلب معــرفة ومعلوماتية أقل عن بيولوجية الأفة وعمليات النظام البيئى الزراعي عما هو الحال مع التكتيكات البديلة .

٦- المبــيدات تقــدم فى الغالب إجراءات سريعة لمجابهة الأفة المستهدفة وهذا هو السبب الرئيسى لقبول استخدام مبيدات الأفات .

٧- المبـــيدات تقلل من كمية التخطيط المطلوبة من قبل مدير التعامل مع الأفات عن طـــريق تقـــويم القدرة على مكافحة الأفات عند حدوث الإصابة أو عندما تصل لمســـتوى الضـــرر الاقتصادى . تفادى مشاكل الأفات يتطلب تخطيط وتحسب الحوادث المستقبلية غير المتوقعة .

٨- عندما تستخدم المبيدات بشكل مناسب وتحت الظروف المناسبة فإنها تقدم مستوى تنـــبؤ نســـبى عـــن المكافحة . يوجد فى الغالب عدم يقين كبير مرتبط باستخدام التكتيكات الأخرى .

٩- المبـــيدات تسمح بمكافحة كبيرة على امتداد التتابع المحصولي لأن المبيدات تقلل من ضرورة الدورة الزراعية فى إدارة السيطرة على الأفات .

١٠- بعـــض المبـــيدات تســـمح بتطوير عمليات زراعية جديدة . فى غياب مبيدات الحشائش فإن عدم إجراء العزيق أو قليل من العزيق كمثال لا تكون مجدية .

١١- استخدام المبيدات يمكن من السماح بالإنتاج الزراعى فى المناطق التى لا يكون من المجدى الزراعة فيها بدون المبيدات .

١٢- المبـــيدات تقلـــل من حدوث التوكسينات فى الغذاء التي تنتج من تلوث الغذاء بواسطة الكائنات التى تسبب العفن .

عيوب المبيدات

العديـــد مـــن المشاكل نشأت بسبب الاستخدام وسوء الاستخدام Misuse للمبيدات . قـــيمة أو كمـــية وأهمية هذه المشاكل تختلف بشكل كبير فيما بين مراتب المبيدات . على نفس منوال المميزات توجد بعض المشاكل الحقيقية ولكن البعض الأخر يمكن إدراكه .

١- التأثيـــرات علـــى الأفـــات غير المستهدفة : المبيدات قد يكون لها تأثيرات غير مستهدفة والتى تحدث على مستويين :

١-١- داخـــل النظام البيئي الزراعى : المبيدات قد تضر الكائنات النافعة مثل نحل العســـل أو الحشـــرات النافعة التى تلعب دوراً محدداً فى المكافحة الحيوية لمجاميع الأفات . بعض المبيدات سامة للحياة البرية .

١-٢- خـــارج الـــنظام البيئـــى الزراعـــى : المبيدات قد تتحرك من المكان الذى استخدمت فيه مما يؤدى إلى تلوث المياه السطحية أو الأرضية كما قد يحدث تراكم للمبيدات فى السلسلة الغذائية .

٢- تكالـــيف اســـتخدام مبيدات الأفات فى المكافحة : بالرغم أن التكاليف المنخفضة تكـــون الســـبب فى استخدام المبيدات فإنه فى مواضع أخرى قد تكون المبيدات

الاختيار المكلف وهذه حقيقة واقعة لإدارة التعامل والسيطرة على بعض الحشرات عندما تكون المكافحة الحيوية هي البديل ذات جدوى . في العديد من الدول النامية فإن تكاليف المبيدات مانعة . في الغالب تكون العمالة البشرية هي البديل للمبيدات كما هو الحال في العزيق اليدوي للحشائش أو الجمع اليدوي للديدان على النباتات . مرة أخرى فإن تحليل التكلفة – الفائدة ضروري لتقويم قيمة استخدام المبيدات في IPM .

٣- مخلفات وانجراف المبيدات : المخلفات تبقى في التربة وعلى أو في ناتج الحصاد بعد تطبيق المبيد . المخلفات قد تكون ذات اهتمام خاص إذا كانت المبيدات تستخدم بشكل غير صحيح . يحدث الانجراف عندما تستخدم المبيدات خلال الظروف الجوية غير الملائمة . الرياح قد تحمل المبيدات لمناطق مجاورة لحقول المحصول المستهدف مما يؤدي إلى تلف النباتات المجاورة وإحداث أضرار في الحيوانات المجاورة .

٤- اتساخ أو تلوث الغذاء : هناك إمكانية أن مخلفات المبيدات في الغذاء تؤدي إلى تتابعات صحية معاكسة على المدى الطويل لمستهلكي الغذاء . المخلفات ذات اهتمام خاص في أغذية الرضع حيث حدود الأمان تختلف بشكل واضح عن تلك الخاصة بالبالغين . عندما تجرى الاختيارات فإن المخلفات تكون إما غير ممكن الكشف عن كمياتها أو تكون في نطاق حدود السماح الموضوعة .

٥- السمية : بسبب أن المبيدات كيميائيات سامة فإن عندها مقدرة لأن تكون سامة للإنسان والحيوانات المستأنسة والحياة البرية . التشريعات التي تحكم إنتاج واستخدام المبيدات صممت لتفادي أو تحجيم هذه الأخطار .

٦- الضرر على عمال المزرعة : بسبب سمية المبيدات فإن المبيدات عندها مقدرة على إحداث المرضية في عمال المزرعة خاصة هؤلاء الذين يعملون في حصاد محاصيل التسويق الطازجة . بسبب أن هذه المحاصيل يجب أن تكون خالية من أية تشوهات جمالية فإنها تتطلب استخدام المبيدات حتى وقت قريب من الحصاد .

٧- خلق مشاكل من الآفات : العديد من المشاكل المرتبطة بالآفات قد تنشأ بسبب تكرار استخدام المبيدات .

٧-١- المقاومة لفعل المبيدات : تكرار استخدام مبيد واحد قد تؤدي إلى حدوث ضغط انتخابي للآفات مما يكسبها مقاومة للمبيد . هذه مشكلة في غاية الخطورة مع استخدام جميع أنواع المبيدات ولكنها ذات أهمية خاصة مع

المبيدات الحشرية والعشبية والفطرية والبكتيرية (المضادات الحيوية) . سوف نناقش هذه المشكلة فيما بعد .

٧-٢- معاودة ظهور الآفة : عندما يقوم المبيد (فى العادة مبيد الحشرات) بقتل الآفة المستهدفة ولكنه يقتل كذلك الحشرات النافعة فإن مجموع الآفة سوف يزداد لمستوى أعلى مما كان قبل استخدام المبيد . هذه الظاهرة يطلق عليها معاودة ظهور الآفة Pest resurgence . عندما تبدأ أحياء المجموع المستهدف التى نجت من القتل Survivors فى التكاثر فإن أعداده تزداد بشكل أسي بسبب أن الكائنات النافعة التى كانت تحد من نمو مجموع الآفة لم تعد موجودة بعد . معاودة ظهور الآفة يؤدى فى الغالب إلى تكرار استخدام المبيدات .

٧-٣- فوران الآفة الثانوية : عندما يقوم المبيد بقتل الآفة المستهدفة ولكنها ليست آفة قليلة الأهمية (Secondary) فإن مجموع الآفة الثانوية قد يزداد وتصبح ذات أهمية . هذه مشكلة تحدث مع استخدام كلا المبيد الحشرى والعشبى . فوران الحشيشة الثانوية يشار إليه كذلك بالإحلال لأن الحشيشة الثانوية تحل محل الحشيشة الرئيسية التى كانت الحشيشة الرئيسية المستهدف مكافحتها .

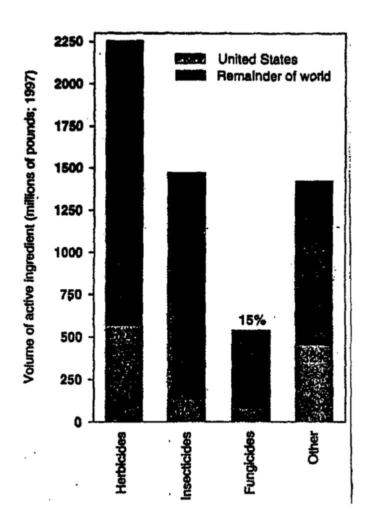
٨- طاحونة المبيد Pesticide treadmill : الاستخدام الخاطىء للمبيدات قد يؤدى إلى تطبيقات أكثر متكررة كما يتطلب معدلات عالية من المنتج المطلوبة لمكافحة نفس الآفة . لقد أطلق على هذه الظاهرة طاحونة المبيد وهى نتيجة الخلل الشديد فى النظام البيئى . طاحونة المبيد ذات اهتمام خاص مع الاستخدامات المكثفة من المبيدات .

فى هذا المقام سوف نستعرض المبيدات الكيميائية المخلقة التى تستخدم فى النظم البيئية الزراعية كذلك سنقوم بوصف إسهامات المبيدات فى إدارة السيطرة على الآفات IPM . يجب أن تستخدم المبيدات داخل فلسفة IPM للتتابعات المقبولة البيئية والاقتصادية والاجتماعية .

الاستخدامات الجارية للمبيدات Current use

ولو أن المبيدات تستخدم بشكل عريض فإن القيم والأرقام الدقيقة عن كمياتها لا تتوفر بسهولة . وكالة حماية البيئة الأمريكية USEPA تقدم بيانات عن استخدام المبيد فى الولايات المتحدة الأمريكية . البيانات التالية مأخوذة من تقديرات EPA عام ١٩٩٧ لاستخدامات المبيدات (Aspelin and Grube , 1999) .

١- إنـــتاج المبيدات على مستوى العالم ١٩٩٧ قدر بحوالى ٥ بليون رطل من بينها ٤٠% مبـــيدات حشائش، ٢٦% مبيدات حشرية ، ٩% مبيدات فطرية ، ٢٥% مبيدات أخرى (مدخنات ، مبيدات قواقع ...) وغيرها (الشكل ١-١) .



شكل (١-١) : التقديرات العالمية للمبيدات فى ١٩٩٧ موضحة تبعاً لأقسام المبيدات والقيم ممثلة بالنســبة المــئوية المرتبطة بكل عمود وهى المكون الأمريكى معبراً عنه كنسبة مئوية للإنتاج الكلى للعالم .

المصدر : Aspelin and Grube , 1999

٢- اســتخدام المبيدات في الولايات المتحدة الأمريكية وصلت للقمة في بداية ١٩٨٠ حـيث بلغــت ١,١٢ بلــيون رطل ثم انخفضت لأقل من واحد بليون رطل في منتصــف ١٩٩٠ (الشــكل ١-٢) . لقـد كــان الـنقص راجعا أوليا لنقص الاســتخدامات غيــر الــزراعية . بســبب زيادة الأسعار استمرت زيادة القيمة بالدولار الأمريكي للمبيدات التي كانت تنتج أنذاك خلال ١٩٨٠ – ٢٠٠٢ . ظل اســتخدام المبــيدات العشبية والفطرية ثابت تقريبا (الشكل ١-٣) بينما حدث خفــض فــي اســتخدام المبيدات الحشرية وغيرها من الكيمائيات الأخرى وفي المقابل زاد استخدام المبيدات العشبية والمبيدات الأخرى التقليدية .

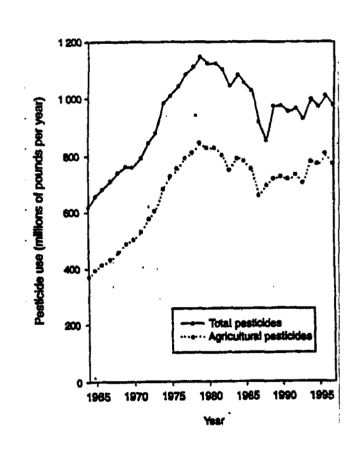
٣- فــي عام ١٩٩٧ كان يوجد ما يقارب من ٨٩٠ مبيد أفات ذات تراكيب كيميائية مخــتلفة (ليست منتجات) في الاستخدام والتي قلت من إجمالي ١٢٠٠ مبيد في منتصف ١٩٨٠ .

٤- مــا يقــارب ٩٠% مــن كل المبيدات العشبية والحشرية المستخدمة في أمريكا تستخدم على الذرة وفول الصويا والقطن والحبوب الصغيرة (بما فيها السورجم) ولكن المبيدات الزراعية تمثل نسبة صغيرة فقط من الاستخدام الكلي للمبيدات في أمريكا (شكل ١-٤) .

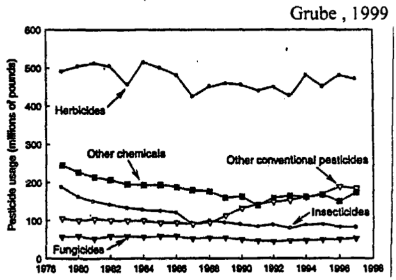
٥- المبيدات العشبية تمثل الكمية الأكبر من المبيدات التقليدية المستخدمة في أمريكا يلــيها المدخنات والمبيدات الفطرية في نفس المرتبة (شكل ١-٥) . الزراعة تمــثل مــا يــزيد عن ٨٠% من جميع استخدامات المبيدات التقليدية . القطاع المنزلي وقطاع الحدائق لا يسمح باستخدام المدخنات .

٦- فــي عام ١٩٩٧ فإن ١٦ من بين ٢٥ من المبيدات المباعة الأكثر استخداما في أمريكا كانت المبيدات العشبية (أعلى اثنين) ، أربعة مبيدات حيوية وهي سامة لجميع الأفات ، ٣ مبيدات فطرية ، ٢ مبيدات حشرية .

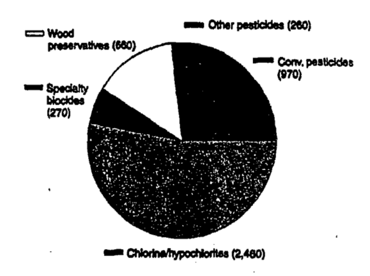
٧- هيــبوكلوريت الصــوديوم (مبيض الكلورين) تستخدم لقتل الكائنات الدقيقة في مــاء الشــرب وحمامــات السباحة والمطهرات في المستشفيات والمطاعم وفي الأمــاكن العامة الأخرى . لقد أخذ في الاعتبار المبيدات وحساب النسبة المئوية الكبرى لاستخدامات المبيدات غير الزراعية (شكل ١-٤) .



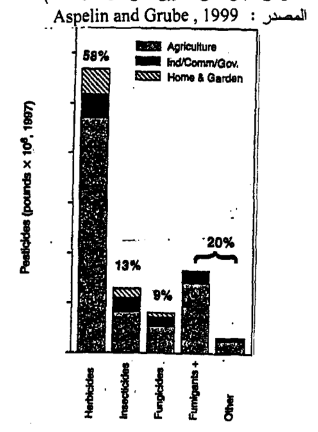
شكل (١-٣) : تقديرات استخدامات المبيدات التقليدية فى أمريكا من ١٩٦٤ وحتى ١٩٩٧ . المبيدات الكلية تشمل كلا القطاعات الزراعية وغير الزراعية (صناعية – تجارية – حكومية – المنازل والحدائق) . بيانات مأخوذة من Aspelin and Grube , 1999



شكل (١-٣) : التغيرات فى استخدامات الأقسام الكبرى من المبيدات التقليدية بما فيها الكيميائيات الأخرى مثل منظمات النمو والمطهرات فى أمريكا بين ١٩٧٨ وحتى ١٩٩٧ . Aspelin and Grube , 1999



شكل (١-٤) : نسب الأنواع المختلفة من المبيدات التي بيعت في أمريكا في ١٩٩٧ (الأرقام بين الأقواس عبارة عن ملايين الأرطال لكل سنة) .
المصدر : Aspelin and Grube , 1999



شــكل (١-٥) : مقارنة استخدام الأقسام الرئيسية للمبيدات التقليدية عام ١٩٩٧ تبعا لنوع السوق والنســبة المــئوية للقــيم توضح مساهمة كل مرتبة كبرى من المبيدات بالنسبة للمجموع . المصدر : Aspelin and Grube , 1999

ولاية كاليفورنيا عندها بيانات دقيقة عن استخدامات المبيدات لأن وكالة حماية البيئة فـي كاليفورنـيا Cal EPA وضـعت متطلـبات مؤسسية فى عام ١٩٩٢ تحتم تسجيل الاستخدامات التجارية للمبيدات . البيانات عن استخدامات المبيدات فى كاليفورنيا حتى عام ١٩٩٩ موجودة ومتاحة على الموقع العالمى العريض (Cal.EPA, 2001)

أنواع مبيدات الآفات Types of Pesticides

البعض يعتبر أن المبيد كمادة كيميائية يقتل الحشرات . البعض يميل إلى الاصطلاح آفة لأنه يوجد مبيدات مختلفة تستهدف كل مرتبة من الآفات . ولو أن أحد جذور كلمة مبيد Pesticide هـو المقطـع Icide والتـى تعنـى " القتل To kill " إلا أنه ليست جميع المبـيدات قاتلـة علـى الآفـات المسـتهدفة . بعض المبيدات ببساطة تضعف أو تعجز Incapicitate الآفـة المستهدفة ومن ثم تمنعها من إحداث ضرر . بوجه عام فإن المبيد يستخدم لوصف المواد المستخدمة التى لها بعض مستويات السمية على الكائنات الحية التى تعرف كآفات. لقد تم تمييز ثلاثة أصول مختلفة للمبيدات :

١- الكيمائـيات غيـر العضوية : هذه مبيدات تشتق من العناصر المعدنية بخلاف الكربون .

٢- الكيميائـيات العضـوية المخلقة : يستخدم هذا الاصطلاح من المفهوم الكيميائى وهـى مـركبات تحـتوى علـى الكربون تخلق تقليدياً وتشتق من الكيميائيات البترولية.

٣- المبـيدات الحـيوية : هذه المبيدات ذات أصل حيوى . قد يشار إلى الاصطلاح على أنها الكيميائيات التى تنتج بواسطة الكائنات الحية (مثل المضادات الحيوية أو الفورمونات) أو الكائن الحى نفسه (مثل المعلق البكتيرى) .

تعـريف المبـيد لا يتضمن اختلافات بسبب المصدر الأصلى للمبيد أو كيفية إحداث الفعـل للمبـيد . التعريف توسع تقليدياً ليشمل الكيميائيات التى تحور نمو وسلوك الافة أو تنظم نمو النبات . لذلك فإن المبيدات تشمل جميع الكيميائيات التى توجد فى القوائم التالية

Main Types of Pesticides	الأنواع الرئيسية من المبيدات		
Pesticide type	نوع المبيد	Organism (s) affected	الكائن أو الكائنات المتأثرة
Fungicide	مبيد فطرى	Fungi	الفطريات
Bactericide	مبيد بكتيرى	Bacteria	البكتريا
Antibiotic	مضاد حيوى	Bacteria	بكتريا
Herbicide	مبيد حشائش	Plants (Weeds)	نباتات (حشائش)
Silvicides	مبيد ضد الأشجار	Trees	أشجار
Mycoherbicide	مبيد حشائش من الفطريات	Plants	نباتات
Algaecide	مبيد للطحالب	Algae	طحالب
Slimicide	مبيد ضد المادة اللزجة	Slime-forming organisms	كائنات تكون المادة اللزجة
Nematicide	مبيد نيماتودى	Nematodes	نيماتودا
Molluscicide	مبيد قواقع	Slugs & Snails	بزاءات وقواقع
Insecticide	مبيد حشرى	Insects	حشرات
Adulticide	مبيد ضد الأطوار البالغة	Adults	أطوار كاملة
Larvicide	مبيد ضد اليرقات	Larvae	يرقات
Ovicide	مبيد ضد البيض	Egge	بيض
Aphicide	مبيد ضد المنّ	Aphids	المنّ
Acaricide	مبيد ضد الأكاروسات	Spiders	العناكب
Miticide	مبيد عناكب أكاروسات	Spider mites	الأكاروسات
Predacide	مبيد ضد الفقاريات	Vertebrates	فقاريات
Rodenticide	مبيد قوارض	Rodents	قوارض
Avicide	مبيد ضد الطيور	Birds	طيور
Piscicide	مبيد ضد الأسماك	Fish	أسماك
Additional Pesticides and Related Chemicals			**مبيدات اضافية والكيميائيات المرتبطة**
Pesticide chemical	**المبيد الكيميائي**	**Type of Impact**	**نوع التأثير**
Disinfectant (mainly chlorine)	مواد مطهرة	Kill Microorganisms	تقتل الكائنات الدقيقة
Wood preservatives	حافظات الخشب	Wood rotting organisms	كائنات عفن الخشب
Repellents	مواد طاردة	Keep animal pests away	تبقي الآفات الحيوانية بعيدا
Attractants	مواد جاذبة	Attract animal pests	تجذب الآفات الحيوانية
Growth regulators	منظمات نمو	Modify crop / pest growth	تحور نمو المحصول / الافة
Desiccants	مواد مجففة	Dehydrate foliage	تجفف المجموع الخضرى
Defoliants	مسقطات أوراق	Cause plants to shed leaves	تجعل النباتات تسقط الاوراق
Adjuvants	مواد إضافية	Enhance spray characteristics	تحسن صفات الرش
Synergists	مواد منشطة	Enhance toxic action of pesticide	تحسن الفعل السام للمبيد

النواحى التاريخية Historical aspects

فـيما يلـى ملخص يوضح تاريخية تطور المبيدات . الجدول (٧-١) يوضح قائمة بالتواريخ المرتبطة بالمبيدات والتطوير .

الكيميائيات غير العضوية Inorganic chemicals

مـن الناحـية التاريخـية كانت المركبات غير العضوية من أوائل الكيميائيات التى استخدمت لمكافحة الآفات. لقد استخدم الكبريت لتدخين البيوت فى سنة ١٠٠٠ قبل الميلاد واسـتخدمت مـركبات الزرنيخ لمكافحة الحشرات حوالى ٩٠٠ من الميلاد فى الصين . زرنيخات الرصاص كانت واحدة من المبيدات الحشرية الأولى التى حققت مكافحة معقولة بـدأت فـى منتصـف القرن التاسع عشر . حوالى عام ١٨٨٠ تم إدخال مخاليط النحاس والجير لمكافحة البياض على الأعناب . لقد استخدم البوراكس كمبيد حشرى ومبيد حشائش بـدأت فـى أواخر القرن التاسع عشر . لقد تم إدخال الكلورات مبكراً فى القرن العشرين لمكافحـة الحشـائش غير الاختيارية ولكن البورات ذات خاصية غير مرغوبة تتمثل فى جعـل النـباتات الميـتة ذات أخطار لحدوث الحرائق ومن ثم فهى نادراً ما تستخدم الآن . المبيدات التى تعتمد على مركبات الزئبق أدخلت كمبيدات فطرية مبكراً فى القرن العشرين ولكن استخداماتها أوقفت .

العائق الكبير فى استخدام المبيدات غير العضوية أنها تعتمد على عناصر كيميائية لا تتكسـر . لذلك فإن تكرار الاستخدام يؤدى إلى تراكم العنصر فى الأرض . لقد أصبحت هذه الظاهرة حقيقة حيث أنها استخدمت تقليدياً بمعدلات عالية نسبياً . بعض العناصر (مثل الرصـاص والزرنيخ والزئبق) شديدة السمية للعديد من الكائنات الحية بما فيها الإنسان . ولـو أن العديـد من المبيدات كانت مبنية على أساس النحاس ولحد أقل على الزئبق فإنها مازالـت تسـتخدم . إلا أن اسـتخدام معظم المبيدات غير العضوية نقصت بشكل درامى بمجـرد توفـر المبـيدات العضويـة المخلقـة . العديد من المبيـدات غيـر العضوية اسـتبعدت بسـبب المشـاكل المتعلقة بالبيئة والمشاكل التوكسيكولوجية المرتبطة كصفات أصيلة لها .

جدول (٧-١) : السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

- قبل الميلاد B.C.E

١٢٠٠	جيوش التورانيين يصفون الملح والرماد فى حقول الدول المهزومة حيث سجل لأول مرة استخدام مبيدات الحشائش غير الاختيارية .
١٠٠٠	لقد أشار Homer إلى الكبريت الذى استخدم فى التدخين وصور مكافحة الآفات الأخرى .
١٠٠	استخدام الرومان الهليبور لمكافحة الفئران والجرذان والحشرات .
٢٥	لقد أشار Virgil إلى معاملة التقاوى بالنتر والأموركا

- بعد ميلاد السيد المسيح C.I عيه السلام

٧٠	لقد أشار Pliny الأرشد عن عمليات مكافحة الآفات من المراجع اليونانية للقرون الثلاثة السابقة. معظم العمليات كانت مبنية على الفولكلور الشعبى والخرافات Superstition .
٩٠٠	لقد استخدم الصينيون الزرنيخ لمكافحة الحشرات فى الحدائق .
١٣٠٠	لقد كتب Marco Polo عن استخدام الزيت المعدنى ضد جرب الجمال .
١٦٤٩	استخدم الروتينون لإحداث الشلل فى الأسماك فى أمريكا الجنوبية .
١٦٦٩	لقد ذكر Earliest عن الزرنيخ كمبيد حشرى فى العالم الغربى وقد استخدم مع العسل كطعم للنمل .
١٦٩٠	استخدمت مستخلصات الدخان كمبيدات حشرية بالملامسة .
١٧٧٣	استخدم التدخين بالنيكوتين عن طريق تسخين الدخان ونفخ الدخان على النباتات المصابة .

- من ميلاد السيد المسيح عليه السلام C.E

١٧٨٧	لقد ذكر الصابون كمبيد حشرى . لقد أوصى باستخدام مستحلب التربنتين لطرد وقتل الحشرات .
١٨٠٠	مسحوق القمل الفارسى (البيرثروم) عرف لدى القوقازيين . لقد أوصى برش الجير والكبريت فى مكافحة الحشرات . لقد تم وصف زيت الحوت لعلاج الحشرات القشرية Scalecide .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٨١٠	لقد اقترح عمل مغاطس تحتوى على الزرنيخ لمكافحة جرب الأغنام .
١٨٢٠	لقد تأيد استخدام زيت السمك كمبيد حشرى .
١٨٢١	لقد أعلن استخدام الكبريت كمبيد فطرى ضد البياض بواسطة العالم John Roberston فى إنجلترا .
١٨٢٢	لقد أوصى بمخلوط كلوريد الزئبقيك مع الكحول لمكافحة بق الفراش .
١٨٢٥	لقد استخدم نبات الكواسين كمبيد حشرى فى طعوم الذباب .
١٨٤٢	لقد ذكر صابون زيت الحوت كمبيد حشرى .
١٨٤٥	عجينة الفوسفور أعلنت كمبيد قوارض للفئران بواسطة البوروسيون وبحلول ١٨٥٩ استخدم فى مكافحة الصراصير .
١٨٤٨	لقد استخدم الديريس (روتينون) فى مكافحة الحشرات فى آسيا .
١٨٥١	استخدم الجير والكبريت المغلى عند فيرسيلليس بواسطة Grison .
١٨٥٤	أختبر ثانى كبريتيد الكربون تجريبيا كمدخن للحبوب .
١٨٥٨	استخدم البيرثروم لأول مرة فى الولايات المتحدة الأمريكية .
١٨٦٠	استخدمت محاليل كلوريد الزئبقيك لتحطيم الآفات التى تسكن التربة مثل ديدان الأرض .
١٨٦٧	استخدم أخضر باريس كمبيد حشرى .
١٨٦٨	استخدمت مستحلبات الكيروسين كرش فى فترة سكون أشجار الفواكه المتساقطة .
١٨٧٧	استخدم سيانيد الايدروجين لأول مرة (HCN) كمدخن لتدخين الأغراض فى المتاحف .
١٨٧٨	لقد أعلن أن مركب بنفسجى لندن كبديل لأخضر باريس (كلاهما زرنيخ) .
١٨٨٠	استخدم الجير والكبريت فى كاليفورنيا ضد الحشرة القشرية سان جوزيه .
١٨٨٢	استخدمت كعك النفثالين لحماية مجاميع الحشرات .
١٨٨٣	لقد اكتشف Millardet قيمة مخلوط بوردو فى فرنسا .
١٨٨٦	استخدم سيانيد الايدروجين لتدخين أشجار الموالح فى كاليفورنيا – أمريكا . استخدم صابون راتنج زيت السمك لمكافحة الحشرات القشرية فى كاليفورنيا .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٨٩٠	استخدم الكربولينيوم وهو أحد مكونات قطران الفحم فى ألمانيا على أشجار الفواكه الساكنة .
١٨٩٢	لقد جهزت زرنيخات الرصاص لأول مرة واستخدمت لمكافحة الفراشة الغجرية فى ماساشوست بأمريكا . الاستخدام الأول لمركب داينترو فينول أو ملح البوتاسيوم لمركب ٤ - ٦ داينترو - أورثوكريزول كمبيد حشرى .
١٨٩٦	استخدمت كبريتات النحاس اختياريا لقتل الحشائش فى حقول الحبوب . أشارت حقوق الملكية البريطانية إلى مركبات الفلورين غير العضوية كمبيدات حشرية .
١٨٩٧	استخدم زيت السيترونيلا كمادة طاردة للبعوض .
١٩٠٢	اكتشفت قيمة الجير - الكبريت فى مكافحة جرب التفاح فى نيويورك - أمريكا.
١٩٠٦	مرور القانون الفيدرالى للغذاء والدواء ومواد التجميل (قانون الغذاء النقى أو النظيف) . لقد استخدم مستحلبات زيت التشحيم لأول مرة على أشجار الموالح .
١٩٠٧	لقد استخدمت زرنيخات الكالسيوم تجريبيا كمبيد حشرى .
١٩٠٩	الاختيارات الأولى لكبريتات النيكوتين ٤٠% فى كلورادو - أمريكا .
١٩١٠	مرور القانون الفيدرالى عن المبيدات الحشرية فى أمريكا .
١٩١١	الإعلان الأول عن استخدام الديريس كمبيد حشرى فى حقوق الملكية فى بريطانيا .
١٩١٢	لقد أوصى باستخدام زرنخيت الزنك لأول مرة كمبيد حشرى . استخدم البارا ديكلوروبنزين فى أمريكا كمدخن ضد فراشات الملابس .
١٩١٧	استخدمت كبريتات النيكوتين لأول مرة فى المادة الحاملة الجافة للتعفير .
١٩٢١	لقد استخدمت الطائرات لأول مرة لنشر مساحيق تعفير المبيدات الحشرية على أشجار الكتلبة أبو الهول فى تروى - أوهايو - الولايات المتحدة الأمريكية .
١٩٢٢	بدأ الاستخدام التجارى لسيانيد الكالسيوم . الرش الجوى الأول للمبيد الحشرى على القطن فى كاللوك - لويزيانا - أمريكا .
١٩٢٣	لقد اكتشف أن الجيرانيول جاذب للخنفساء اليابانية .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٩٢٤	لقد اختبر الكب Cubb (الديريس) لأول مرة كمبيد حشرى في أمريكا . أول اختبار للكريوليت ضد خنفساء الفول المكسيكية .
١٩٢٥	تم اختيار مركبات السيلينيوم كمبيدات حشرية .
١٩٢٧	تـــم وضع الحدود المسمـــوح بها من مركبـــات الزرنيخ على التفاح بواسطة هيـــئة الغـــذاء والدواء الأمريكية FDA . لقد اكتشف فائدة الاثيلين دايكلوريد كمدخن.
١٩٢٨	أدخلـــت زراعة البيرثروم فى كينيا . لقدتم إعطاء أكسيد الاثيلين حق الحماية والاحتكار كمدخن ضد الحشرات .
١٩٢٩	تـــم إعطاء الالكيل فثالات حق الحماية والاحتكار كمادة طاردة للحشرات . تم إنـــتاج ن - بيوتيل ثيوثيانات تجارياً كمبيد حشرى مخلق يؤثر بالملامسة . تم إدخال الكريوليت كمبيد حشرى .
١٩٣٠	أول مركب نيكوتين ثابت وهو تانات النيكوتين استخدم كسم معدى .
١٩٣١	تـــم عزل الأناباسين من النباتات ثم خلق فى المعمل . لقد اكتشف الثيرام وهو أول مبيد فطرى كبريتى عضوى .
١٩٣٢	لقـــد اســـتخدم المثـــيل بروميد لأول مرة كمدخن في فرنسا . لقد اكتشف أن الايثلين والأستيلين تفيد لتحفيز التزهير فى الأناناس وهي تعتبر أول منظمات نمو نباتية .
١٩٣٤	تم تطوير مخلوط النيكوتين - نبتونيت وهو أول مسحوق تعفير للنيكوتين .
١٩٣٦	تـــم تقـــديم البنتاكلوروفيـــنول كمادة حافظة للأخشاب ضد الفطريات والنمل الأبيض .
١٩٣٨	تـــم الكشـــف الأول عـــن المبـــيد الحشـــرى الفوســـفورى TEPP بواسطة Gerharadt Schrader . • تحوير المبيدات بعد التعديل فى قانون الغذاء النظيف لسنة ١٩٠٦ بغرض منع اتساخ الغذاء . • لقـــد اختبـــرت بكتـــريا باســـيلليس ثورنيجيسنيز لأول مرة كمبيد حشرى ميكروبى . • لقد كان DNOC أول مبيد حشائش أدخل إلى أمريكا من فرنسا .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٩٣٩	لقد تم إدخال المركب Rutgers 612 كأول مادة جيدة لطرد الحشرات . لقد تم اكتشاف أن الددت مبيد حشرى بواسطة Paul Muller فى سويسرا .
١٩٤٠	لقد تم تسجيل زيت السمسم كمادة منشطة للمبيدات الحشرية من البيرثرينات .
١٩٤١	لقد اكتشف مركب هكساكلوروسيكلوهكسان (BMC) فى فرنسا كمبيد للحشرات . دخول المبيدات الحشرية من الايروسولات تدفع بالغازات المسالة
١٩٤٢	لقد تم إرسال أو شحنه من الددت لأمريكا لأغراض التجارب . تقويم مبيد ٤,٢ - د كأول مبيدات الحشائش الهورمونية (أو فينوكس) .
١٩٤٣	تقديم المبيد الفطرى Zineb من الداثيوكاربامات لأول مرة .
١٩٤٤	تقديم ٥,٤,٢ - تى لمكافحة الأشجار والشجيرات والوارفارين لمكافحة القوارض .
١٩٤٥	تقديم مبيد الحشائش المخلق مبكرا وهو سلفامات الأمونيوم لمكافحة الأدغال . تقديم الكلوردان كأول مبيد حشرى ثابت من السيكلوداين الكلورينية . أصبح أول مبيد حشائش كارباماتى وهو البروفام متاحا وميسرا .
١٩٤٦	تم تطوير المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية TEPP والباراثيون فى ألمانيا وأصبحت متاحة للأمريكان المنتجين . ملاحظة أول ظاهرة مقاومة للددت بواسطة الذباب المنزلى فى السويد .
١٩٤٧	تقديم المبيد الحشرى توكسافين وأصبح من أكثر المبيدات الحشرية استخداماً فى تاريخ الزراعة الأمريكية . الموافقة على القانون الفيدرالى للمبيدات الحشرية والفطرية والقوارض FIFRA .
١٩٤٨	الإنتاج الأول للألدرين والديلدرين وهما من أفضل المبيدات الحشرية الأرضية ثباتاً وكفاءة .
١٩٤٩	بدأ الاستخدام الفعلى للكابتان وهو من أوائل المبيدات الفطرية من مجموعة الداتيربوكسيميد . تخليق أول بيرثريود مخلق وهو الألليثرين .
١٩٥٠	تقديم المالاثيون ويحتمل أنه أكثر المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية أماناً. تقديم المبيد الفطرى مانيب .
١٩٥١	أول تقديم للمبيدات الحشرية الكارباماتية أيزولان - ديمتيان - بيرامات - بيرولان .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٩٥٢	تم وصف الخصائص الابادية على الفطريات لمبيد الكاتبان لأول مرة .
١٩٥٣	تم وصف الخصائص الابادية على الحشرات لمركب الديازينون فى ألمانيا . تم تقديم المبيد الحشرى جوثيون .
١٩٥٤	تمت الموافقة على تعديل ميلر لقانون الطعام والدواء ومواد التجميل . وضع الحدود المسموح بها من جميع المبيدات على الغذاء الخام ومنتجات الأعلاف الخام .
١٩٥٦	تقديم الكارباريل وهو أول مبيد حشرى كارباماتى ناجح .
١٩٥٧	أصبح حامض الجبريلليك وهو منظم نمو نباتى متاح لرجال البساتين .
١٩٥٨	تم تقديم الأترازين وهو أول المبيدات العشبية من مجموعة الترايازين ومبيد الباراكوات أول مبيد حشائش من مجموعة بيبيريديليوم . تم إضافة فقرة Delaney إلى قانون FFDCA التى تمنع استخدام المواد المسببة للسرطان فى الغذاء .
١٩٥٩	تحريم دخول التوت البرى Cranberries بواسطة هيئة الغذاء والدواء الأمريكية USA FDA بسبب المخلفات الزائدة لمبيد الحشائش أمينوترايازول. تم تعديل قانون فيفرا (١٩٤٧) ليشمل كل السموم الاقتصادية (مثل المجففات والمبيدات النيماتودية) .
١٩٦٠	أصبح مبيد الحشائش تريفلان متاحاً . التسجيل الأول لبكتريا باسيلليس ثورنيجيسيز على الخس واللفت .
١٩٦١	تقديم مبيد القوارض كلوروفاسينون والمبيد الفطرى مانكوزيب .
١٩٦٢	نشر كتاب الربيع الصامت بواسطة د. راشيل كارسون .
١٩٦٣	ظهور شرائط Shell No-Pest strip كمدخن منزلى بطيء الانفراد .
١٩٦٤	تم وصف الصفات الابادية للمبيد الفطرى ثيانبدازول .
١٩٦٥	تطوير التيميك كأول مبيد نيماتودى يستخدم فى التربة .
١٩٦٦	تم تطوير الكاربوكسين كأول مبيد فطرى جهازى . تم تقديم المبيد الحشرى ميثوميل والمبيد الأكاروسى على البيض كلورديميفورم .
١٩٦٧	تقديم المجموعة الثانية من المبيدات الفطرية الجهازية مع البينوميل .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٩٦٨	اكتشاف البيرثريودز المخلقة نترامثرين ، ريسمثرين والبيوريسمثرين ذات النشاط والفاعلية الأكبر من البيرثرينات الطبيعية . الإعلان الأول عن المقاومة فى الحشائش لمبيد الحشائش بداية من الجراوندسل وحتى الأترازين .
١٩٦٩	وضعت ولاية أريزونا الأمريكية قرار رسمى بإيقاف استخدام الددت فى الزراعة . قامت وزارة الزراعة الأمريكية USDA بوضع سياسة عن المبيدات لتفادى استخدام المواد الثابتة عندما تكون هناك طرق فعالة ولا تترك مخلفات مبيدات فى المكافحة متاحة . نشر تقرير Mark الذى وضع أرضية حماية البيئة والذى أدى إلى إنشاء وكالة حماية البيئة الأمريكية عام ١٩٧٠ .
١٩٧٠	إنشاء وهيكلة وكالة حماية البيئة الأمريكية USEPA والتى اعتبرت مسئولة عن تسجيل المبيدات بدلاً من USDA . • تم تعليق تسجيل جميع مركبات الكيل الزئبق فى معاملات التقاوى . • نقل صلاحيات وضع الحدود المسموح بها من المبيدات فى الأغذية والأعلاف من هيئة الغذاء والدواء FDA إلى EPA .
١٩٧١	تم تقديم مبيد الحشائش جليفوسات لأول مرة .
١٩٧٢	الموافقة على القانون الفيدرالى للسيطرة على المبيدات فى البيئة FEPCA أو FIFRA المعدل . • تقديم المبيد الحشرى فى صورة كبسولات دقيقة لأول مرة وهو مبيد بنكاب إم – ميثيل باراثيون . • أصدرت ولاية كاليفورنيا تراخيص لكل مستشارى مكافحة الآفات .
١٩٧٣	تطوير أول بيرثريود مخلق ثابت فى الضوء وهو البيرمثرين . إيقاف وشطب جميع استخدامات الددت بواسطة USA EPA .
١٩٧٤	وضع أول معايير قياسية لمعاودة دخول العمال فى الحقول المعاملة بالمبيد بواسطة وكالة EPA (مثل فترات معاودة الدخول ٢٤ أو ٤٨ ساعة بناء على سمية المبيد على الجلد) .
١٩٧٥	إيقاف وشطب جميع استخدامات الالدرين والديلدرين فيما عدا استخداماتها كمبيدات لمكافحة النمل الأبيض .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

	• تسجيل أول فيروس لمكافحة دودة البراعم – ديدان اللوز على القطن .
	• أول منظم نمو حشرى (مثيوبرين) تم تسجيله فى EPA .
١٩٧٦	حكم قضائى ضد تسجيلات ستركنيين ، اندرين ، كيبون ، ١٠٨٠ و BHC فى الولايات المتحدة الأمريكية .
	• صدور قانون السيطرة على المواد السامة (TSCA) فى ١١ أكتوبر .
	• تم شطب وإيقاف معظم استخدامات مركبات الزئبق كمبيدات فى الولايات المتحدة الأمريكية بواسطة EPA .
١٩٧٧	شطب أو تعليق استخدام مركب دايبروموكلوروبروبان (DBCP) وجميع الاستخدامات المسجلة لمركب الميريكس فى أمريكا بواسطة EPA .
١٩٧٨	لقد قدمت الوكالة USA EPA خلاصة الأحكام القضائية الكاملة RPAR لمبيد الكلوروبنزيلات . استكمال شهادات التدريب لمستخدمى المبيد فى القطاع الخاص وعلى النطاق التجارى لاستخدام المبيدات مقيدة الاستخدام .
	• تعديلات إضافية لقانون FIFRA لتحسين عملية تسجيل المبيدات .
	• إصدار أول قائمة عن المبيدات ذات الاستخدامات المقيدة بواسطة وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA .
	• أول تسجيل لفورمون جوسيبللور لدودة اللوز القرنفلية فى حقول القطن .
	• نشر كتاب " مؤامرة المبيدات The pesticide conspiracy " بواسطة Robert Van den Bosch .
١٩٧٩	تعليق معظم استخدامات Silvex , 2,4,-T بواسطة USA EPA .
١٩٨٠	إصدار تشريعات جديدة من الكونجرس تخول وتحدد مستويات وكالة حماية البيئة الأمريكية USA EPA على الإشراف والرقابة .
١٩٨٢	صدور قانون الصلاحية والتعويض الشامل للتأثيرات البيئية ويختصر CERCLA أو التمويل السوبر لتنظيف المخلفات السامة والمبيدات المسكوبة ومقالب النفايات .

تابع جدول (١-٧): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

	• إعادة فحص فقرة ديلليني Delaney clause . يمنع استخدم أية مواد إضافية تحدث السرطان إلى الغذاء فى عمليات تجهيز الأطعمة . المبيدات معفاة من هذا التقسيم .
	• أى إجراء تشريعى من قبل وكالة EPA يجب أن يكون مصحوباً بتحليل المخاطر فى مقابل الفائدة .
١٩٨٣	قامت الوكالة USA EPA بشطب معظم استخدامات الاثيلين دايبروميد (EDB) .
١٩٨٤	قامت الوكالة USA EPA بشطب معظم تسجيلات الاندرين .
١٩٨٥	قام الكونجرس الأمريكى بإعادة صلاحيات وتفعيل القانون الفيدرالى للأنواع المهددة بالخطر الذى صدر فى ١٩٧٣ وتم تعديله فى سنوات ١٩٧٨ ، ١٩٧٩ ، ١٩٨٢ .
	• أول تسجيل لمركب أزادرختين Azadirachtin كمبيد حشرى للاستخدامات غير الغذائية .
١٩٨٦	تم تعديل التمويل السوبر بواسطة الكونجرس الأمريكى ليشمل العنوان ١١٩ ، التخطيط الطارىء وصلاحية المجتمع لمعرفة والإلمام بالقانون .
	• وضعت وطورت OSHA المعايير القياسية والتى تطلب من المستخدمين استمارات بيانات أمان المركب (MSDS) لهؤلاء الذين يعملون أو يتعرضون للمواد الضارة .
	• قامت الوكالة USA EPA بشطب جميع التسجيلات الباقية لمركب DBCP .
	• قامت الوكالة USA EPA بشطب جميع الاستخدامات الزراعية للتوكسافين .
	• قامت الوكالة USA EPA بتعليق جميع توزيع وبيع واستخدامات دينوسيب .
١٩٨٧	محاولات الوكالة USA EPA لجعل قانون FIFRA فى توافق مع قانون الأنواع المعرضة للضرر لعام ١٩٧٣ ، تنظيم ١٢٦ مبيد فى ١٣٥ مقاطعة أمريكية .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٩٨٨	موافقة الكونجرس الأمريكي على تعديلات قانون FIFRA وصدرت تحت العنوان " لاحقة فيفرا FIFRA Lite " . • أجلت وكالة USA EPA برنامج تنفيذ قانون الأنواع المهددة بالضرر . • تم شطب وإيقاف استخدام الكلوردين والهبتاكلور ضد النمل الأبيض . • أعلنت وكالة USA EPA سياسة جديدة الخطر / الفائدة " أو الخطر الممكن تجاهله Negligible risk " لمخلفات المبيدات التى تحدث سرطان فى الأغذية المجهزة . • وضعت وكالة USA EPA معدلات رسوم عالية جدا لتسجيل المبيد مع الواقع إضافية وكذلك تغييرات البطاقة الاستدلالية .
١٩٨٩	قامت وكالة USA EPA بشطب ٢٠ ألف منتج بسبب عدم دفع رسوم الصيانة .
١٩٩٠	تم التوسع وتحديد استخدامات Azadirachtin .
١٩٩١	قامت وكالة USA EPA بشطب ٤٥٠٠ منتج بسبب عدم دفع رسوم الصيانة لعام ١٩٩٠ . • أعلنت وكالة USA EPA الأمر النهائى الذى ينص على أن القانون يعضد الاستثناءات الدنيا لفقرة ديللنى لاستخدامات المبيد التى تسبب معظم المخاطر الأدنى . • ألغت وكالة USA EPA معظم استخدامات الاثيل باراثيون بسبب الأخطار على الإنسان . • وافقت الوكالة USA EPA ورجالات صناعة المبيدات على زيادة رسوم صيانة التسجيلات وهذا استتبع بتعضيد الكونجرس . • وضعت المحكمة العليا الأمريكية قواعد تفيد بأن الحكومات المحلية مسموح لها بتنفيذ تشريعات المبيدات بشكل أكثر تقييدا عما هو الحال مع قانون الفيفرا . • حصلت شركة Ecogen على مصون براءة Patent أمريكية لمركب Foil وهى باسيلليس ثورينجينسيز مهندسة وراثيا لمكافحة يرقات الخنافس ويرقات حرشفية الأجنحة . • قامت شركة Mycogen بتسجيل أول مبيدات مهندسة وراثيا مع USA EPA ، M-Trak , MvpG التوكسين الداخلى دلتا للباسيلليس ثورينجينسيز .

تابع جدول (٧-١): السجلات التاريخية للحوادث المرتبطة باستخدام المبيدات

١٩٩٢	لقد قامت وكالة USA EPA بشطب ١٥٠٠ منتج بسبب عدم دفع رسوم صيانة التسجيل لعام ١٩٩١ . • وضعت وكالة USA EPA معايير قياسية جديدة لحماية المشتغلين بالمبيدات . • نشرت EPA تسجيل كامل عن المبيدات لأول مرة وهو ما أطلق عليه تقرير " قوس قزح Rainbow Report " . • أنشأت ولاية كاليفورنيا وكالة حماية البيئة الخاصة بها Cal EPA فى الولايات المتحدة الأمريكية .
١٩٩٣	اعتبر الكونجرس الأمريكى H.R.967 التى يطلب من وكالة EPA تسهيل تسجيل المبيدات ذات الاستخدامات القليلة مع التنازل عن بعض البيانات المطلوبة . • حصل مركب Neemix على إعفاء وكالة EPA على الغذاء .
١٩٩٤	بدأت كاليفورنيا فى الإعلان عن ١٠٠% من استخدامات المبيدات التجارية .
١٩٩٥	تم تفعيل المعايير القياسية الفيدرالية لحماية العمال فى أمريكا إلى قانون الصحة والأمان المهنى ١٩٧٠ ، تأثيرات العديد من نواحى استخدامات المبيد .
١٩٩٦	تفعيل القانون الفيدرالى لحماية جودة الغذاء فى أمريكا FQPA .

• هذا الجدول مأخوذ من (1994) Ware

الكيميائيات العضوية المخلقة Synthetic organic chemicals

استخدام المبيدات التى تعتمد على الكيميائيات العضوية بدأت فى أواخر القرن التاسع عشر . معظم هذه المنتجات اكتشفت فى البداية كنواتج ثانوية بترولية . من عام ١٩٠٠ وحتى ١٩٣٠ زادت استخدامات هذه الأنواع من المبيدات ببطء . بداية من ١٩٤٠ وعلى وجه الخصوص خلال الحرب العالمية الثانية تم تأكيد وإثبات فاعلية العديد من المبيدات مما أدى إلى الاستخدام الواسع والعريض لها . من أشهر ما حدث اكتشاف الصفات الابادية لمركب ددت على الحشرات وبعدها تم اكتشاف الخصائص الاختيارية كمبيدات أعشاب لمركبات الفينوكسى . هذه الكيميايات قدمت مكافحة متميزة للأفات التى كانت تسبب فقد محسوس فى الإنتاجية بشكل روتينى وكان يصعب مكافحتها . التكتيك المتفرد للمكافحة الكيميائية للأفات قوبل بالتفاؤل فى معظم الأحوال ووضع فى المفهوم الشامل

كحافـــز للاقتـــراب الفعال لمكافحة الآفات .. لقد صدر إعلان رئيسى عام ١٩٤٧ بواسطة C.Lyle لجمعية الحشرات الأمريكية وهذا يعكس الشعور العام فى ذلك الوقت :

" الـــتقدم الحـــديث في تطور المبيدات الحشرية الجديدة والمواد الطاردة للحشرات لم يحدث بالتساوى على امتداد التاريخ .... لم يحدث فى الأزمنة السابقة أن تحققت إنجازات مـــن قبل علماء الحشرات على نفس الأهمية والقيمة العالمية ... لقد أصبح الحشرى مثل الساحر حيث كانت بعض الإنجازات مثل السحر " (Lyle ، ١٩٤٧) .

لقـــد حدثت زيادة سريعة فى تطور المبيدات العضوية المخلقة خلال الفترة ١٩٥٠ – ١٩٦٠ . لقـــد استمر هذا النشاط حوالى ١٥ سنة وخلال هذه الفترة بدأت التساؤلات تظهر عن جدوى الاعتماد على الكيميائيات . نشر كتاب الربيع الصامت بواسطة راشيل كارسون كشف بشكل درامى عن المشاكل والتأثيرات البيئية الخطيرة من جراء التوسع فى استخدام المبـــيدات . مقاومـــة الحشرات لاقتراب تكتيك المركب الواحد بدأت فى الزيادة السريعة خـــلال هذه الفترة كما ظهرت مقاومة فى المسببات المرضية والحشائش . تطور الأجهزة عالية الحساسية فى الكيمياء التحليلية خلال الفترة ١٩٦٠ – ١٩٨٠ أحدث تأثير شديد على تطـــور المبيدات والاستخدام والتشريع حيث أن هذه الطرق المتقدمة للتحليل قدمت قدرات محسنة للكشف عن المبيدات فى الغذاء والبيئة حتى لو كانت موجودة بمستويات منخفضة جـــداً . لهذه الأسباب وغيرها فإن الحماس الأول تم إحلاله بإعادة تقييم دور المبيدات فى الزراعة وكذلك استخداماتها فى برامج السيطرة على الآفات IPM . فى هذا المقام سوف نناقش تطور واستخدامات والتشريعات الخاصة بالمبيدات العضوية المخلقة .

المبيدات الحيوية Biopesticides

المجمـــوعة المتنوعة من المبيدات التى تعتبر نواتج تمثيل Metabolites المشتقة أو المأخـــوذة مـــن الكائـــنات الحية أو حتى الكائنات الحية نفسها تعرف بوجه عام بالمبيدات الحـــيوية Biotic Pesticides أو Biopesticides . المبـــيدات الحيوية تشمل الفطريات الممرضـــة للحشـــرات والبكتـــريا والفيروسات والنيماتودا والمبيدات المشتقة من النباتات (Botanicals) والفورمـــونات الحشرية (عندما تستخدم لتغيير السلوك) . لقد تم تحوير المصطلحات التى استخدمت بواسطة Hall and Menn (1999) و Copping (1999) لتناول وتمثيل هذه المجموعة من المبيدات .

النظم الحيوية Living systems

بعض الكائنات الحية يمكن أن تعبأ بطريقة تمكن من رشها أو استخدامها بأى طريقة أخرى توصلها إلى الآفة المستهدفة . العديد من الفيروسات سامة للحشرات ولكنها لا يمكن أن تزرع خارج الكائنات الحية . كمثال الفيروس الذى يعدى حشرة تسمى Anticarsin gemmatalis وهـــى آفـــة هامـــة تصيب نباتات فول الصويا فى شمال وجنوب أمريكا

ويتحصل عليها عن طريق جمع اليرقات المريضة وطحنها فى الماء ثم رش الراشح على النباتات لعدوى يرقات أخرى . هذا الفيروس ينتج الأن تجاريا ويمكن حفظه على صورة مستحضرات جافة جاهزة للاستخدام . بعض الفيروسات المحببة Granulosis viruses وجراثيم الفطريات الممرضة للحشرات تنتج تجاريا كذلك كى تستخدم كمبيدات حشرية . مستحضر الباسيلليس للمرض اللبنى للخنفساء اليابانية استخدم لسنوات عديدة . لقد تم التسويق التجارى لنوعين من الممرضات الفطرية للسيطرة على الحشائش فى أواخر ١٩٧٠ وتم تقييم أنواع أخرى . لقد استخدمت مجموعتان من النيماتودا كمبيدات حيوية لمكافحة مختلف الحشرات . الإعلان الأول عن كفاءة النيماتودا فى المكافحة الحيوية حدث عام ١٩٣٢ عندما لوحظ أن النيماتودا Steinernema glaseri قادرة على قتل الخنفساء اليابانية Popillia japonica . العديد من النيماتودا الممرضة للحشرات متاحة الأن على المستوى التجارى بداية لمكافحة الآفات الحشرية التى تسكن التربة .

نواتج التخمر Fermentation products

استخدام بكتريا Bacillus thuringiensis (يشار إليها بوجه عام Bt) كمبيد حشرى حيوى ربما كانت من أول المبيدات الحيوية من هذا النوع وبدأ استخدامها عام ١٩٣٨ . فى الوقت الراهن تم اكتشاف العديد من السلالات المختلفة من بكتريا Bt . البكتريا Bt تنتج ضمين بللورى جرثومى أولى السام للعديد من الحشرات . تضمينات الجراثيم الأولية تتكون بواسطة مختلف البروتينات القاتلة للحشرات . معظم المبيدات الحشرية من Bt تنتج فى مفاعلات حيوية كبيرة والمستحضرات تحتوى على البروتينات البللورية وبعض الجراثيم الحية وفى بعض التطبيقات يحدث فقط لنشاط الجراثيم .

بعض المبيدات الكيميائية العضوية تحتوى على مواد فعالة من الممثلات الحيوية . هذه الممثلات تنتج على نطاق تجارى باستخدام التخمر على المستوى الكبير . تطوير هذه الكيميائيات كمبيدات حشرية حدث منذ أوائل ١٩٨٠ وشملت منتجات مثل الأبامكتين وسبينو ساد . المضادات الحيوية عبارة عن توكسينات تنتج بواسطة بعض الميكروبات لتثبيط ميكروبات أخرى . المضادات الأكثر معرفة هى مضادات البكتريا والتى استخدمت لقتل البكتريا المرضية منذ ١٩٤٠ . بسبب أن بعض المضادات الحيوية يمكن أن تستخدم للسيطرة على الممرضات البكتيرية فى النظم البيئية الزراعية فإنها اعتبرت كمبيدات آفات .

المبيدات من أصل نباتى Botanical pesticides

الكيميائيات المشتقة من النباتات كانت من أوائل المبيدات المعروفة . حيث أن النباتات مشتركة فإن الضغوط الانتخابية التى تحدث بواسطة الآفات الحيوانية والممرضات تؤدى إلى نشوء الدفاعات من الكيميائيات النباتية التى تقوم بتثبيط هجوم الحشرات .

المركبات الدفاعية التى تنتجها النباتات تنتج طول الوقت بصرف النظر عما إذا كانت الآفة موجودة ويطلق عليها الدفاعات الأساسية Constitutive defenses . فى بعض النباتات تنتج الكيميائيات الدفاعية فقط بعد هجوم الآفات ويشار إلى هذه الكيميائيات على أنها الدفاعات الحاثة أو Inducible defenses . النباتات التى تنتج المواد الدفاعية الأساسية قد تزرع وتنمو ومن ثم يتم استخلاص الكيميائيات الدفاعية واستخدامها كمبيدات حشرية .

الهلليبور نبات يتبع عائلة الحوذان Buttercup وقد استخدم بواسطة الرومان لمكافحة الجرذان والفئران والحشرات . البيرثروم المشتق من نباتات الجنس بيرثروم Pyrethrum والروتينون من نبات الديريس Derris استخدما على نطاق واسع بحلول منتصف القرن التاسع عشر . استخدام النيكوتين فى مكافحة الحشرات استقر تماماً بحلول منتصف القرن الثامن عشر . النيم الذى يعتمد على المادة الكيميائية أزاديراختين يتحصل عليه من أشجار النيم Azadirachta indica وهو مبيد حشرى فعال . لقد استخدم هذا المركب فى الهند لقرون لأن شجرة النيم متوطنة هناك وحديثاً تم تقديم المركب فى العالم الغربى . العديد من النباتات تنتج قلويدات Alkaloids وبعضها يستخدم لمكافحة الفقاريات مثل الاستركنين . استخدام هذه المركبات مازال مستخدماً حتى الآن والعديد اعتبر مقبول لطرق الزراعة العضوية .

المبيدات من النباتات المهندسة وراثياً Transgenic plant pesticides . لقد تم هندسة بعض النباتات وراثياً أو تحولت لإنتاج المركبات التى توجد طبيعياً فى النبات . هذه النباتات المهندسة وراثياً يشار إليها بالكائنات المحورة وراثياً Genetically modified organisms (GMOs) . النباتات القادرة على إنتاج أندوتوكسين بكتريا Bt تعتبر من الأمثلة الجارية والأخرى مازالت تحت التطوير التجريبى . فى عام ١٩٩٦ كان الذرة أول محصول تم هندسته بجينات الاندوتوكسين Bt كى يستخدم فى الحقل . لقد تم تقديم القطن والبطاطس مع الهندسة بالاندوتوكسين Bt منذ ذلك الحين . فى أوربا لم يتم قبول المحاصيل المهندسة وراثياً (GMOs) وهناك بعض الرفض أو المقاومة الاجتماعية لاستخدام هذه المحاصيل فى أمريكا . دور هذا النوع من النباتات المحتوية على مواد إبادية ستناقش فيما بعد عند تناول موضوع النبات العائل .

عملية اكتشاف المبيدات Pesticide discovery process

لقد تم اكتشاف المبيدات الأولى عرضيا من خلال الناس الأذكياء . ظاهرة إيجاد أشياء ذات قيمة أو مقبولة لم تكن مستهدفة بشكل مباشر يطلق عليها موهبة الاكتشاف بالصدفة Serendipity . حتى ميعاد اكتشاف الفعل الابادى للددت على الحشرات عام ١٩٣٩ والنشاط الابادى لمركب ٤,٢ د على الحشائش عام ١٩٤٢ بدأت عملية الاكتشاف

المنظم والمصمم للمبيدات العضوية المخلقة . حتى أواخر ١٩٤٠ أخذت العملية الخطوات التالية :

- **الخطـوة الأولـى :** الكيميائـيون الـذين يعملـون فى شركات الكيميائيات يتحصلون على الكيميائيات أو يقومون بتخليق العديد من المركبات الجديدة . لقـد أصـبحت العملية آلية بشكل جزئى منذ بداية ١٩٩٠ مع ظهور وتطور الحقن الآلى المبرمج بالحاسب الآلى للعينات وخلط الكيميائيات بطريقة يطلق علـيها الكيمياء التوافقية Combinatorial chemistry لإيجاد أنواع عديدة لتراكيب كيميائية جديدة يمكن أن تختبر لتحديد نشاطها الحيوى .
- **الخطـوة الثانية :** الكيميائيات الجديدة المخلقة حديثا تتعرض لعملية غربلة أولـية لتقييم النشاط الحيوى . من الناحية التاريخية استخدمت معدلات عالية من المركبات لمجموعة من الآفات المختارة وكمثال ١٠ حشائش ، ١٠ أنواع من الحشرات وعشرة أنواع من الممرضات النباتية . إذا لوحظت أية فاعلية تجـرى اختـبارات لاحقـة . النشاط ضد الفقاريات والقشريات كان مجرد الفرصـة الكاملـة عـند هذه المرحلة وهذه لا تقيم فى العادة . الآفات التى يتضـمنها الـتقويم تخـتار تبعاً للاعتبارات الاقتصادية . العائد الاقتصادى المـتوقع من فاعلية المبيد ضد آفة معينة يحدد ما إذا كان من السوء تضمين هذه الآفة فى عملية الغربلة أم لا .

منذ عام ١٩٠٠ تم آلية أو ميكنة الكثير من عملية الغربلة باستخدام الروبوت (الإنسان الآلى) لإجراء هذه الاختبارات على المستوى الكبير على عدد محدود من الكائنات الحية مـع كميات متناهية فى الصغر من المركب (أقل من واحد ميلليجرام لكل اختبار) . هذا التغييـر كـان ضرورياً بسبب الكميات الصغيرة من المركبات التى تخلق باستخدام طرق التخلـيق عالـية التقنية مثل الكيمياء التوافقية إزدواجيا مع الحاجة لاختبار مركبات أكثر للكشف عن المركب الأكثر كفاءة .

- **الخطـوة الثالثة :** إذا تم اكتشاف مبيد جديد فعال ومبشر تقوم الشركة التى اكتشـفته بـتقديم ملـف بـراءة الاختـراعات للحصول على حقوق الملكية والاحتكار Patent .

معظـم شركات الكيميائيات عندها قواعد لإجراء تصفية أو غربلة ذات تقنيات عالية نسـبياً عـن التوكسيكولوجى والمصير البيئى والتى تبدأ عند اكتشاف قسم من الكيميائيات مبشر ومجال اهتمام . المعلومات من هذه الاختبارات هامة حيث أن تطوير المركب يعتمد على توفر بيانات توكسيكولوجية جيدة وكذلك بيانات مقبولة جيدة عن السلوك البيئى .

- **الخطوة الرابعة :** تجرى غربلة ثانوية للمركبات التى ثبت فاعليتها فى الغربلة الأولية وهى تتضمن محاصيل إضافية ومدى عريض من الآفات المناسبة ومدى كبير من جرعات المركب الكيميائى . الشركات أضافت كذلك اختبارات على الحشرات النافعة مثل نحل العسل وبعض المفترسات وبعض أشباه الطفيليات فى محاولة لتطوير المبيدات الاختيارية لحماية الأعداء الطبيعية .

فى هذا التوقيت تبدأ الاختبارات التوكسيكولوجية الأولية وتطوير طرق التحليل لمخلفات المبيد . كذلك يقوم كيميائى المستحضرات بإجراء البحوث الأولى على معظم الطرق المناسبة لجعل المركب الكيميائى فى صورة قابلة للتطبيق . خلال هذه المرحلة من التطوير تجرى اختبارات حقلية أولية فى محطات بحوث المبيدات التابعة للشركة .

- **الخطوة الخامسة :** فى هذه المرحلة تقرر الشركة المنتجة للمبيد ما إذا كانت ستستمر فى تطوير المركب الكيمائى . هذا القرار يعتمد على حجم السوق وتكاليف تصنيع المركبات والمعلوماتية الابتدائية عن التوكسيكولوجى . بالطبع يكون مطلوب وقت أكبر فى حالة ما إذا كان يستوجب الأمر بناء مصنع .

- **الخطوة السادسة :** استمرار دراسات السمية الحادة وبدأ دراسات التغذية على المدى الطويل لتقييم المشاكل الممكنة التى تنشأ من استخدام المركب الكيميائى بما فيها التأثيرات المزمنة وقصور المواليد والتشوهات الطفرية والسرطانية . تجرى اختبارات التوكسيكولوجى على المركب الكيميائى الأصلى والمستحضر وكذلك نواتج التمثيل الكبرى . تجرى الاختبارات الحقلية الواسعة لمعرفة الكفاءة الحقلية فى محطات البحوث الصناعية للشركة . تجرى ملاحظات لاحقة عن الاختيارية حتى يمكن تسويق المركب الجديد فى توافق مع المكافحة الحيوية فى برامج إدارة السيطرة على الآفات IPM .

- **الخطوة السابعة :** يقدم المركب الكيميائى لباحثى الجامعة والوكالات العامة وفى الغالب يكون عن طريق لقاءات اجتماعية للمحترفين وخلال شبكة ممثلى الصناعة الفنيين . الكيميائيات الجديدة تقدم تقليدياً عند هذه المرحلة تحت أرقام كودية .

- **الخطوة الثامنة :** تستكمل البحوث الابتدائية ويتم إعداد ملف البيانات . تبدأ شركات المبيدات فى وضع خطة التسويق وتعضيدها .

- **الخطوة التاسعة :** يتم إعداد وكتابة البطاقة الاسترشادية . البطاقة الاسترشادية عبارة عن وثيقة تحيط المستخدم بمعلومات عن الآفات

والمحاصيل التى يستخدم عليها المبيد وكيفية الاستحدام الامن للمبيد وكذلك أية تحذيرات عن الأمان . سوف نناقش فيما بعد كل ما يخص البطاقات الاستدلالية . يشار إلى الشركة المنتجة للمبيدات على أنها طالب التسجيل Registrant وهى التى تضع حزمة من المعلومات عن جميع النواحى المتعلقة بالمبيد والبطاقة الخاصة به . يتم إرسال وتسليم الحزمة المعلوماتية لوكالة حماية البيئة الأمريكية EPA أو السلطات المناسبة المختصة بالتشريعات فى الدول الأخرى مع طلب تسجيل المنتج كمبيد تحت القوانين الجارية . إذا كان مطلوبا (كما فى كاليفورنيا) يجب تسليم الحزمة إلى مسئولى التسجيل المحليين فى الولاية .

- **الخطوة العاشرة :** الوكالات الحكومية تأخذ فى الاعتبار المعلومات الموجودة فى حزمة البيانات المقدمة وتقرر ما إذا كانت تقبل تسجيل المركب وتوافق على البطاقة الاستدلالية . تتضمن العملية إتاحة وقت للعامة كى يعلقوا على المركب قبل اكتمال قرار التسجيل . بعد تسجيل المركب والبطاقة والموافقة عليهما تبدأ الشركة بيع وتسويق المركب . فى الولايات المتحدة الأمريكية فإن عملية التطوير والتسجيل الجارية تأخذ من ٦ – ٩ سنوات بتكلفة ١٠٠ مليون دولار . معدل النجاح قدرت بمركب واحد لكل ١٠٠ ألف مركب جديد تم تخليقه .

خصائص ومواصفات المركب الكيميائى

تسمية المبيد

التسمية المرتبطة بكل مبيد كيميائى تقدم معلومات عن المركب الكيميائى . الجدول (٧-٢) يوضح أمثلة عن استخدام هذه الأسماء المختلفة .

الاسم الكيميائى Chemical name

الاسم الكيميائى يوضح التسمية الكاملة للمبيد والمقبول فى الوقت الحالى والذى يحدد تبعا للقواعد الدولية المحددة والمقيدة . هذه الأسماء تستخدم فقط بواسطة مجتمع الكيميائيين ورجالات البحوث .

التركيب الكيميائى Chemical structure

الاسم الذى يوضح تركيب الجزىء بما فيها صور المشابهات ويحتوى المعلومات الهامة عن الكيميائيات لدى الكيميائيين ورجالات التوكسيكولوجى والكيمياء الحيوية

ويستخدمون الاصطلاح التركيب الكيميائى . نشاط المركب فى الغالب تمثل وظيفة التركيب .

الاسم الشائع Common name

يوضع الاسم الشائع للمركب الكيميائى الذى قد يكون مرتبط بالاسم الكيميائى التقليدى الموضوع . وضع وتطوير الأسماء الشائعة المقبولة تتبع القواعد الدولية . الاسم الشائع تقليديا يكون أقصر كثيرا من الاسم الكيميائى ومن ثم يكون سهل الاستخدام . هذا الاستخدام يستخدم بواسطة أى فرد فى حاجة إلى الإشارة إلى التركيب الكيميائى ولكنه لا يرغب فى استخدام الاسم الكيميائى الكامل أو الاسم التجارى . استخدام الأسماء الشائعة تمثل الصورة المقبولة للتواصل والاتصالات العلمية لأنه لا يوصف اسم تجارى خاص ويحل المشكلة التى تنشأ من استخدام أكثر من اسم تجارى واحد لنفس المركب الكيميائى الأصلى . الأسماء الشائعة للمبيدات هي المكافيء للأسماء العامة للأدوية Generic names . نحن نستخدم الأسماء الشائعة وليس الأسماء التجارية فى تناولنا للمبيدات فى هذا الكتاب إلا فى الحالات التى تتطلب التوضيح بالاسم التجارى .

الاسم التجارى Trade name

الاسم التجارى هو الاسم التجارى المسجل وهو ملكية لجهة تجارية خاصة (فى العادة شركة كيميائيات) • يستخدم الاسم التجارى للبيع التجارى للمبيد المجهز فى صورة مستحضر حيث يتضمن المركب الكيميائى كمادة فعالة . هذا الاسم مبنى على أساس الاسم الذى وضع خلال عملية قبول البطاقة الاسترشادية . الاسم التجارى يسجل بواسطة الشركة ويستخدم على أى منتج ترغب الشركة استعماله عليه طالما كان متوافق مع بعض المعايير الموضوعة . ليس من الضرورى بالقصر على المركب تحت الاحتكار لأن الاسم التجارى يختلف من دولة لأخرى ومن ثم فإن الشركة قد تبيع نفس المبيد تحت أسماء مختلفة فى البلدان المختلفة . بمجرد انتهاء فترة الاحتكار للمركب الكيميائى (٢٠ سنة من تاريخ تقديم الملف) فإن أى شركة تستطيع تصنيع وتسويق المركب بناء على الكيمياء التى يندرج تحتها اختيار الاسم التجارى . من الممكن أن تستخدم الشركة أسماء تجارية عديدة لنفس المادة الفعالة مما يؤدى للتشويش .

فى بعض المواقف قد يكون هناك اسم تجارى واحد للاستخدامات الزراعية واسم أخر للاستخدامات المنزلية وفى الحدائق والاستخدامات الخاصة ومن ثم يكون هناك بطاقات استدلالية خاصة لكل استخدام • المستحضرات المجهزة للاستخدامات المنزلية وفى الحدائق لها بطاقات استدلالية خاصة وفى الغالب تباع بأسعار عالية . استخدامات المبيد يجب أن تتم بناء على بيانات البطاقة الاستدلالية . الجدول (١-٢) يوضح تسمية

المـــركبات وعلاقـــتها بـــبعض المبيدات الشائعة . من الأفضل أن أضعها كما هي باللغة الانجليزية لسهولة القراءة وتجنبا وتفاديا لأية أخطاء .

جدول (١-٢) : أمثلة عن المبيدات المختارة من قليل من العائلات الكبرى للمبيدات . كل مركب موضـــح بــــه التركيب الكيميائى ويتضمن الاسماء الشائعة الكيميائية والتجاريه والاســـم الكيميائى الكامل والعائلة الكيميائية التى ينتمى اليها ونوع المبيد وبعض الملاحظات عن الاستخدامات التقليدية والأفات التى يكافحها .

Various aliphatic compounds — المركبات الأليفاتية المختلفة

These are compounds with carbon skeletons not formed into ring structures.

(a) Common name: methyl bromide
Trade name: none, sold as methyl bromide
Chemical name: bromomethane
Type of pesticide: general biocide, fumigant
Type of use: controls most organisms in the soil and in stored products

$Br-CH_3$

(b) Common name: fosetyl-Al
Trade name: Aliette®
Chemical name: aluminum tris(-O-ethyl phosphonate)
Type of pesticide: organophosphate, fungicide
Type of use: effective vs. soil-borne oomycetes

$[CH_3-CH_2-O-P(=O)(H)-O]_3Al$

(c) Common name: malathion
Trade name: sold under trade name of Malathion and Cythion®
Chemical name: O, O-dimethyl-S-1,2-di(carboethoxy)ethyl phosphorodithioate
Type of pesticide: organophosphate, insecticide
Type of use: contact, many insects, nerve poison, relatively low mammalian toxicity

$(CH_3O)_2P(=S)-S-CH(C(=O)-O-CH_2-CH_3)-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_3$

(d) Common name: glyphosate
Trade name: Roundup®
Chemical name: N-(phosphonomethyl) glycine
Type of pesticide: miscellaneous, herbicide
Type of use: nonselective, translocated, postemergence, inhibits shikimic acid pathway

$HO-P(=O)(OH)-CH_2-NH-CH_2-C(=O)OH$

(e) Common name: aldicarb
Trade name: Temik®
Chemical name: 2-methyl-2-(methylthio) propionaldehyde O-(methylcarbamoyl) oxime
Type of pesticide: carbamate; insecticide and nematicide
Type of use: systemic, soil applied, very toxic to mammals

$CH_3-S-C(CH_3)_2-CH=N-O-C(=O)-NH-CH_3$

(f) Common name: EPTC
Trade name: Eptam®
Chemical name: S-ethyl dipropylthiocarbamate
Type of pesticide: thiocarbamate, herbicide
Type of use: preplant incorporated, inhibits germination, selective in beans and alfalfa (corn, but only when used with an antidote)

$CH_3-CH_2-S-C(=O)-N(CH_2-CH_2-CH_3)_2$

(g) Common name: maneb
Trade name: sold as Maneb
Chemical name: manganese ethylenebisdithiocarbamate
Type of pesticide: dithiocarbamate, fungicide
Type of use: systemic, probably acts by isothiocyanate production which inhibits sulfhydryl groups on amino acids

$Mn(S-C(=S)-NH-CH_2)_2$

تابــع جدول (١-٢) : أمثلة عن المبيدات المختارة من قليل من العائلات الكبرى للمبيدات . كل مــركب موضــح بــه التــركيب الكيميائي ويتضمن الأسماء الشائعة الكيميائية والــتجارية والاســم الكيميانـــي الكامل والعائلة الكيميائية التي ينتمي إليها ونوع المبيد وبعض الملاحظات عن الاستخدامات التقليدية والأفات التي يكافحها .

Compounds with benzene rings (also called aromatic compounds) المركبات المحتوية على حلقة بنزين (العطرية)

The benzene ring consists of six carbon atoms. The hydrogen atom located on each carbon atom has not been shown in the drawings. One or more of the hydrogen atoms are replaced with other atoms or side chains.

(h) Common name: 2,4-D
Trade name: many trade names
Chemical name: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid
Type of pesticide: phenoxy, herbicide
Type of use: selective, kills dicots in cereals and other grass crops (e.g., turf), translocated, postemergence, probably alters translation of genes

(i) Common name: diuron
Trade name: Karmex® and others
Chemical name: 3-(3,4-chlorophenyl)-1,1-dimethyl urea
Type of pesticide: substituted urea, herbicide
Type of use: photosynthetic inhibitor, apoplastic movement, soil applied, limited selectivity

(j) Common name: carbaryl
Trade name: Sevin®
Chemical name: 1-naphthyl methylcarbamate
Type of pesticide: carbamate, insecticide
Type of use: broad-spectrum insect control, toxic to bees, relatively low mammalian toxicity

(k) Common name: permethrin
Trade name: Ambush®, Pounce®
Chemical name: m-phenoxybenzyl (∓)-cis, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2, 2-dimethylcyclopropanecarboxylate
Type of pesticide: synthetic pyrethroid, insecticide
Type of use: many insects, low rates, stable in sunlight

(l) Common name: warfarin
Trade name: numerous
Chemical name: 3-(1'-acetonylbenzyl)-4-hydroxycoumarin
Type of pesticide: coumarin, rodenticide
Type of use: anticoagulant, used in baits for rodent control, inhibits blood clotting

تابــع جدول (١-٢) : أمثلة عن المبيدات المختارة من قليل من العائلات الكبرى للمبيدات . كل مــركب موضــح بــه التــركيب الكيميائى ويتضمن الأسماء الشائعة الكيميائية والــتجارية والاســم الكيميائــى الكامل والعائلة الكيميائية التى ينتمى إليها ونوع المبيد وبعض الملاحظات عن الاستخدامات التقليدية والآفات التى يكافحها .

Compounds with heterocyclic rings

Heterocylic means that the rings making up at least part of the molecule contain mixed atoms, usually carbon and nitrogen in pesticides.

(m) Common name: nicotine
Trade name: numerous
Chemical name: 1-3-(1-methyl-2-pyrrolidyl) pyridine
Type of pesticide: alkaloid, botanical, insecticide
Type of use: contact, nerve poison

(n) Common name: captan
Trade name: sold under trade name Captan
Chemical name: *N*-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide
Type of pesticide: sulfenimide, fungicide
Type of use: preventative, contact

(o) Common name: benomyl
Trade name: Benlate®
Chemical name: methyl 1-(butylcarbamoyl) -2-benzimidazolecarbamate
Type of pesticide: carbamate, fungicide
Type of use: systemic

(p) Common name: atrazine
Trade name: Aatrex® and others
Chemical name: 2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino) -*s*-triazine
Type of pesticide: triazine, herbicide
Type of use: selective in corn, apoplastic transport, mainly preemergence, inhibits photosynthesis; most widely used pesticide in the United States.

العلاقات الكيميائية

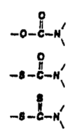
كمـــا ذكر قبلا فإن عملية اكتشاف المبيد تؤدى إلى تعريف المركبات الجديدة التى لا يكون لها تركيب كيميائى سابق معروف . الكيميائيات التى لها نفس التركيب قد يكون لها نفـــس الفاعلية أو مرتبطة بها . بمجرد اكتشاف مادة فعالة يقوم الكيميائى بتخليق قرائن أو مشـــتقات أخـــرى لهـــا نفس التراكيب . هذه العملية تؤدى إلى الحصول على عائلات من المبيدات التى تبنى جميعها على تركيب محورى أو مركزى . الأمثلة التالية توضح محور الجـــزىء الـــذى أشـــتق من الاسم . لقد تناولنا فى هذا المقام تصاميم التراكيب الكيميائية العضـــوية المقـــبولة والحـــرف R فى هذه التراكيب يوضح الإحلالات الكيميائية لمختلف التراكيب التى يمكن أن تحدث فى هذه الأماكن .

الايدروكربونات الكلورينية Chlorinated hydrocarbons

كمـــا هـــو معروف عن المركبات العضوية الكلورينية فإن هذه المبيدات عبارة عن مركبات تحتوى ذرات الكربون والايدروجين (ايدروكربونات) وفيها يمكن أن يتم إحلال واحـــدة أو عديد من ذرات الايدروجين بالكلورين . توجد العديد من تحت المجاميع تعتمد علـــى تعقيد الجزىء . هذه المبيدات فى الأصل مبيدات حشرية ذات سمية منخفضة نسبياً علـــى الثدييـــات ولكـــنها بـــوجه عام تتميز بالثبات . العديد من المبيدات الايدروكربونية الكلورينـــية ذات مقدرة على التراكم فى السلسلة الغذائية . أقدم وأفضل مبيد حشرى عرف مـــن هـــذه المجموعة هو الددت والمركبات الأخرى شملت الالدرين والديلدرين و BHC واللندين والكلوردين . لقد أوقف وقيد ومنع استخدام أفراد عديدة من هذه المجموعة بسبب ثـــباتها وتـــراكمها فـــى البيئة . المركبات التى بقيت فى الاستخدام مثل المثيوكسى كلور والدايكوفول مركبات غير ثابتة نسبياً .

الكاربامات Carbamates

هـــذه العائلـــة مـــن المبيدات تتضمن المركبات المشتقة من حامض الكارباميك حيث تحـــتوى على ذرة كربون مركزية مرتبطة بذرتى أكسجين وذرة نتروجين كما هو موضح بالشكل . يمكن إحلال واحدة أو اثنتان من ذرات الأكسجين بالكبريت مما يؤدى إلى إنتاج الثـــيوكاربمات والـــداى ثـــيوكاربامات على التوالى . جميع أقسام المبيدات ممثلة فى هذه المجمـــوعة . المبـــيدات الحشـــرية والنيماتودية واسعة أو عريضة الاستخدامات فى هذه المجموعة تشمل الكارباريل (جدول ١-٢ . J) والميثوميل والكاربوفيوران والالديكارب (جدول ١-٢ e). من أمـــثلة المبـــيدات الفـــطرية فى هذه المجموعة الثيرام والمانيب (جـــدول ١-٢ g) والـــزينيب والميتام صوديوم . مبيدات الحشائش الكارباماتية تتضمن الكلوربروفام و EPTC (جدول ٧-٢ f) والفينميديفام .



الفوسفات العضوية Organophosphates

المــركبات الفوسفورية العضوية تمثل عائلة متنوعة من المركبات التى تحتوى على الفوســفور وفى معظمها تكون ذات صفات إبادية على الحشرات والنيماتودا ولكنها تشمل كذلك بعض المبيدات العشبية الهامة . توجد تحت عائلات عديدة من المركبات الفوسفورية العضوية OP's .

مركبات الفينوكسى Phenoxy

المبيدات العشبية الاختيارية الأولى مثل ٤،٢ -د (جدول ٢-٧ h) و MCPA تقع فــى هذه العائلة . هذه المركبات فيها تركيب فينول مركزى مع العديد من الإحلالات على الحلقــة وموقــع الايدروكســيل . هــذا المركب تملك بشكل تقليدى كفاءة على المجموع الخضرى ضد الحشائش ذات الفلقتين بما فيها المعمرة .

مركبات اليوريا الإحلالية Substituted urea

هــذه المجموعة من مبيدات الحشائش التى تستخدم وتعيش طويلا فى التربة تحتوى علــى الــيوريا فــى مركز الجزىء . تمتص هذه المركبات بواسطة الجذور وتنتقل إلى المجموع الخضرى حيث تعمل على تثبيط عملية البناء الضوئى . مركب الديورون (جدول ١-٢ I) يعتبــر من أفضل الأمثلة ويطلق على الديورون الاسم DCMU فى الدراسات المــرجعية البيوكيميائيــة وقد ذكرت كذلك بسبب القدرة على إيقاف انسياب الالكترون فى عملية البناء الضوئى . مبيدات الحشائش التى تبنى على أساس مركز سلفونيك يوريا تكون

تحت مجموعة من اليوريا الإحلالية . لقد تم الكشف عن هذه الكيمياء فى أواخر ١٩٧٠ . مبـــيدات الحشــــائش مـــن هذه المجموعة كانت شديدة الفاعلية وتستخدم بمــعدلات واطية (تقليديا فى المدى من ٠,٥ – ١,٠ أوقية / أكر عندما تستخدم فى التربة) .

الترايازينات Triazines

هــذه المجموعة الكبيرة من مبيدات الحشائش الاختيارية واسعة النشاط التى تستخدم فى التربة تبنى على أساس حلقة سداسية غير متجانسة لذرات الكربون والنتروجين البديلة. المـــركب الوحيد الأكثر انتشاراً واستخداماً بشكل تقليدى فى أمريكا هو الاترازين (جدول ١-٢ b) . يستخدم الاترازين فى حقول الذرة لأن الذرة عنده مقدرة من الناحية الكيميائية لتغييـــر هذا المركب الكيميائى إلى مركب غير ضار على النباتات Nonphytotoxic . الذرة قادرة على إحلال ذرة الكلورين على الحلقة بمجموعة ايدروكسيل مما يجعل الجزىء غير فعال ومعظم الحشائش ليست عندها هذه المقدرة ومن ثم تقتل .

البيرثريودز المخلقة Synthetic pyrethroids

لقــد كان الكيميائيون على مقدرة لتحديد تركيب المبيد الحشرى الطبيعى المشتق من النـــباتات وهـــو البيرثرين ثم تمكنوا من تخليق مبيدات حشرية مشتقة من هذا التركيب . البيرمثرين (جدول ١-٢ k) من أمثلة المبيدات الحشرية فى هذه المجموعة .

بنزيميدازولات Benzimidazoles

البنـــزيميدازولات عـــبارة عن مجموعة من المبيدات الفطرية الجهازية الفعالة ضد العديـــد من الفطريات الممرضة البينوميل (جدول ١-٢ o) يمثل المركب الذى استخدم علـــى نطاق واسع . جميع مركبات هذه المجموعة تحدث النشاط عن طريق تثبيط تخليق الثوبيولين .

لقــد اقتصر تناولنا فى هذا المقام على بعض العائلات الأكثر استخداماً من المبيدات ولن نذكر العائلات الأخرى ومن يريد المزيد عن المبيدات الأخرى وخصائصها أن يرجع إلى Tomlin (2000) .

كيفية إحداث الفعل للمبيدات العضوية المخلقة Modes of Action

المبـــيدات العضـــوية المخلقـــة عبارة عن توكسينات تتداخل مع أو تعطل عملية أو عملـــيات التمثيل فى الكائن الحى المستهدف . اعتماداً على أهمية العملية للكائن الحى فإن التوكسين قد يحدث خلل فى النمو أو يحدث شلل أو يقتل الآفة . مع مبيدات الحشائش يوجد حوالــــى ٢٠ طريقة مختلفة لإحداث الفعل أما مع المبيدات الفطرية والنيماتودية والحشرية يـــوجد حوالـــى نصف هذه الطرق . فى بعض الحالات كلما كان عدد طرق إحداث الفعل محـــدود مـــع المبيدات الحشرية والفطرية كلما كانت هناك تضمينات خطيرة عن مقاومة

الأفـــات لفعـــل المبـــيد وسبل الإدارة للسيطرة عليها . فيما يلى بعض طرق إحداث الفعل العامـــة والأكثر تمييزا . لا تستخدم هذه الطرق مع جميع مراتب المبيدات أو الأفات وفى الحقيقة فإن بعض الطرق ليست وثيقة الصلة لما وراء المرتبة المستهدفة من الأفات .

طرق إحداث الفعل التى تؤثر حصرياً على الحيوانات

السموم العصبية Nerve poisons

العديـــد مـــن المبيدات الحشرية والنيماتودا تحدث الفعل من خلال إحداثها للخلل فى الجهـــاز العصبى . المركبات ذات ميكانيكية إحداث الفعل هذه لا تؤثر على الكائنات الحية التى لا يوجد فيها جهاز عصبى ومن ثم لا تكون فعالة فى النباتات أو الممرضات النباتية. هذه السموم تكون سامة لجميع الحيوانات بما فيها الإنسان . استخدام هذه المبيدات الحشرية والنـــيماتودية يمـــثل خطـــر وضـــرر محســـوس للمشتغلين وكذلك على الحيوانات غير المستهدفة.

العديد من السموم العصبية مثبطات أولية للأسيتايل كولين إستريز . الكولين إستريز إنـــزيم يشـــترك فـــى نقـــل الإشـــارات بين الأجسام العصبية فى الجهاز العصبى لجميع الحـــيوانات. عندما يحدث تثبيط لإنزيم الكولين إستريز تمر الأجسام العصبية فى حالة من تفريغ الشحنات Discharge مما يؤدى إلى حدوث انقباض ثابت فى العضلات والتى تثبط الحـــركة والتـــنفس وبالتبعـــية تحدث الموت . حيث أن النيماتودا لا تتنفس فإن المبيدات النيماتودية من السموم العصبية يشار إليها بالاصطلاح Nematistatic لأنها بدلا أن تقتل تحـــدث تثبـــيط مباشر للحركة . لذلك فإن النيماتودا قد تشفى من جراء التعامل لمثبطات الكولين إستريز . العديد من المبيدات الفوسفاتية العضوية (ملاثيون – الجدول ١-٢ 2 c) والكاربامـــات (مـــثل الألـــديكارب – جدول ١-٢ 2e) تحدث تثبيط فى الكولين إستريز كطـــريقة لإحـــداث الفعل . من المشاكل الأصيلة مع استخدام السموم العصبية أنها عالية السمية على الثدييات .

مانعات التجلط Anticoagulant

هـــذه المـــركبات مـــثل الـــوارفارين (جـــدول ٧-٢ 2 I) يقلل من مقدرة الدم فى الحـــيوانات ذات الـــدم الحـــار على التجلط . مضادات التجلط تجعل الحيوان ينزف حتى الموت . مضادات التجلط وثيقة الصلة فى مكافحة الطيور والثدييات .

هورمونـات الحداثة أو الشباب Juvenile hormones

مـــنظمات الـــنمو الحشرية (Insect growth regulators (IGR's وغيرها من المركبات الشبيهة بالهورمونات تحاكى فعل الهورمونات الحشرية التى تنظم عمليات النمو والانســـلاخ . هـــذه المركبات ذات تخصص واختيارية عالية وهى فى الغالب تتوافق فى

الاستعمال مع وسائل المكافحة الحيوية فى نظم IPM . القليل من المبيدات الحشرية فقط لها طريقة الفعل هذه .

السموم العضلية الحادة

القلويدات مثل ستركنين عبارة عن سموم عضلية حادة . هذه الكيميائيات عالية السمية يجب أن تستخدم بحذر شديد جدا .

مانعات الحمل Contraceptive

مانعات الحمل عبارة عن كيميائيات تمنع أو تعوق Impede التكاثر وقد تفيد فى مكافحة الآفات من الفقاريات . استخدام مانعات الحمل المناعية مازالت فى مرحلة التجريب .

مانعات التغذية Antifeedents

يستخدم الميتالدهيد لمكافحة البزاءات والقواقع وتحدث الفعل عن طرق جعل الحيوان يتوقف عن التغذية . المبيدات الحشرية التى تعتمد على المركب الكيميائى أزاديراختين تعتبر مانعات تغذية أيضا .

المواد الطاردة Repellents

الكيميائيات التى تجعل الحيوان يتحرك بعيدا عن المناطق المعاملة تسمى بالمواد الطاردة . المركب الكيميائى ليس من الضرورى أن يكون ذات تأثير سام .

طرق إحداث الفعل المتخصصة على النظم النباتية

مثبطات البناء الضوئى Photosynthesis inhibitors

تثبيط عملية البناء الضوئى تمثل طريقة إحداث الفعل للعديد من عائلات مبيدات الحشائش بما فيها الترايازينات (جدول ١-٢ p 2) وكذلك اليوريا الاحلالية (جدول ١-٢ I 2) . مبيدات الحشائش هذه سامة فقط للنباتات الخضراء التى تجرى عملية البناء الضوئى . الحيوانات لا تقوم بعملية البناء الضوئى ولذلك فإن هذه المركبات تقليديا قليلة التأثير السام عليها . كيفية إحداث الفعل تتمثل فى إيقاف انسياب الالكترونات فى عملية نقل طاقة الضوء من الكلوروفيلل الى النظام المستخدم فى تحويل الماء وثانى أكسيد الكربون إلى السكريات الأولية .

مثبطات التوبيولين Tubulin inhibitors

التوبيولين هو مكون العضيات تحت الخلوية التى تسمى الأنيبات الدقيقة Microtubules هذه الأنيبات تشترك فى تنظيم الانقسام الخلوى وتخليق جدار الخلية . تثبيط التوبيولين يؤدى إلى إنتاج جدار خلوى شاذ وإيقاف انقسام الخلية . العديد من مبيدات الحشائش (مثل الدانيتروانيلينات) والمبيدات الفطرية (مثل البنزيميدازلات) تحدث خلل فى إنتاج التوبيولين فى النباتات والفطريات ولكنها لا تؤثر على التوبيولين فى خلايا الحيوانات . مثبطات التوبيولين تحدث سمية منخفضة على الثدييات .

تثبيط التخليق الحيوى للأحماض الأمينية

العديد من أقسام المبيدات العشبية تثبط فعل الإنزيمات المشتركة فى تخليق السلاسل المتفرعة والعطرية (الضرورية) للأحماض الأمينية فى النباتات . الحيوانات لا تستطيع تخليق جميع الأحماض الأمينية وهذه التى لا تخلق يجب أن تهضم ويقال عنها الضرورية Essential . المبيدات العشبية ذات هذا النوع من إحداث الفعل تقليديا تكون ذات سمية قليلة على الثدييات ومن أمثلتها مبيد الحشائش جليفوسات (جدول ١-٢ 2d) .

مثبطات تخليق الأستيرول Sterol synthesis inhibitors

العديد من المبيدات الفطرية تعمل من خلال تثبيط مسار تخليق الاستيرول فى الفطريات .

التنظيم النووى Nuclear regulation

مبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسى مثل ٤,٢ -د (جدول ١-٢ 2 h) والكيميائيات المرتبطة بها يعتقد أنها تنظم نسخ أو نقل المعلومة المشفرة للدنا إلى الرنا RNA والتى تحور من نمو النبات . هذه المبيدات يشار إليها إحيانا على أنها أوكسينات مخلقة حيث أنها تحاكى فعل الهورمونات الطبيعية المنظمة للنمو خاصة حامض اندول -٣ - أسيتيك آسيد (IAA أو الاوكسين) عندما تستخدم بجرعات غير قاتلة . تثبيط تخليق الحامض النووى RNA يمثل كيفية إحداث الفعل للعديد من المبيدات الفطرية فى مجموعة الفينيل أميد .

المواد المؤمنة Safeners

هذه الكيميائيات بنفسها ليست سامة على النباتات ولكنها تضاف إلى مستحضر مبيد الحشائش ومن ثم تجعل من المبيد العشبى الأصلى أقل سمية على النبات غير المستهدف وفى العادة يكون المحصول . المواد المؤمنة تزيد من الاختيارية بالنسبة للمحصول .

طرق إحداث الفعل التى تؤثر على عملية الحياة :

بعض طرق إحداث الفعل تؤثر على بعض أو معظم العمليات الحياتية الأساسية ومن ثم تكون نشطة وفعالة ضد جميع الكائنات الحية (مبيدات حيوية Biocides) .

عدم ازدواج الفسفرة التأكسدية

الفسفرة التأكسدية هى العملية التى بواسطتها تنتقل الطاقة لجزىء ATP الحامل خلال عملية التنفس فى الميتوكوندريا . جميع الكائنات الحية تتنفس لتحرير الطاقة من الطعام . المركبات التى تثبط هذه العملية تكون سامة لمعظم الكائنات الحية ومن ثم تعتبر هذه المركبات مبيدات حيوية حقيقية . العديد من المبيدات التى تبنى على أساس الفينولات الإحلالية لها هذه الطريقة من إحداث الفعل . ولكن معظمها أوقف استخدامه بسبب السمية العالية .

إحداث الخلل فى الغشاء الخلوى

خلايا جميع الكائنات الحية محاطة بالغشاء الخلوى . إذا حدث تشويش أو تحطيم فى هذا الغشاء تقتل الخلايا . العديد من مبيدات الآفات مثل الباراكوات والزيوت المختلفة ذات مقدرة على إتلاف جدر أو أغشية الخلايا ومن ثم تكون سامة لمعظم الكائنات الحية .

أخذ أو اكتساب المبيد بواسطة الآفات Pesticide acquisition by pests

المبيدات التى تؤخذ بالملامسة

هذه المبيدات يجب أن ترش فعلياً على الآفة أو السطح الذى تمشى على الآفة فى حالة الآفات المتحركة ومن ثم يكون هناك تلامس طبيعى بين الآفة والمادة الفعالة للمبيد .

المبيدات عن طريق التناول

هذه المبيدات يجب أن تنفذ من جسم الحيوان خلال الفم وخلال عملية التغذية . هذه العملية تنطبق على مبيدات القواقع والحشرات والفقاريات ولكنها غير ذات صلة بالمبيدات العشبية والفطرية .

المبيدات المتنقلة Translocated pesticides

بعض مبيدات الحشائش تتحرك داخل النبات بخلاف تلك التى تعمل بالملامسة . هذا يعنى أن مبيد الحشائش يستطيع التأثير على النبات فى الأنسجة عما هو الحال مع تلك التى تستقبل الرش بشكل مباشر . المبيدات العشبية التى تستخدم فى التربة يمكن أن تنتقل فى الخشب من الجذور إلى السيقان . بعض مبيدات الحشائش يقال أنها تتحرك Apoplastie فى النبات حيث تسافر فى مكوناته غير الحية . المبيدات العشبية التى تستخدم على المجموع الخضرى قد تتحرك من الورقة المرشوشة إلى الجذور فى اللحاء ويقال عنها

أنها تتحرك Symplastic حيث أنها تتحرك فى المكونات الحية للنبات . الكيميائيات التى لهـــا حـــركة أبـــو بلاستيكية تميل للحركة لأعلى فى النبات وتتراكم حيث يستخدم الماء . الكيميائـــيات التـــى تتحـــرك يمكن أن تتوزع فى أى جزء من النبات وتميل للتراكم حيث تستعمل وتستغل الكربوهيدرات مثل نقط النمو فى السوق والجذور وفى تطوير الفواكه أو الثمار والبذور وفى الريزومات والدرنات .

المبيدات الجهازية Systemic pesticides

هـــذه المبـــيدات غير المبيدات العشبية أى لا تؤثر على الأعشاب وهى تتحرك داخل النبات أو الآفة . هذه المبيدات تؤدى وظيفتها بنفس النظام مع المبيدات المتنقلة لأن الكائن الحى كله ليس عليه أن يلامس المبيد حتى تحدث التأثيرات المطلوبة .

الاستخدامات القمية فى مقابل الأرضية

العديـــد مـــن المبـــيدات تستخدم مباشرة على الآفة المستهدفة قمياً أو على السطح . المبـــيدات الأخرى تستخدم على التربة وتصعد لأعلى بواسطة جذور النباتات أو يكون لها تأثيـــر مـــدخن (صورة السم الغازية) حيث يحدث تلامس مع الآفة المستهدفة . المبيدات التـــى تســـتخدم قميا يجب أن تمتص بواسطة الجزء من الآفة الذى تم رشها . العديد من المبيدات العشبية فقيرة فى الامتصاص بواسطة المجموع الخضرى والعديد من الآفات التى تســـكن التربة لا تتعرض للاستخدامات القمية . المبيدات التى تستخدم قمياً يكون لها نشاط محدود فى الغالب إذا استخدمت على التربة .

الأفـــات التى تسكن التربة مثل النيماتودا والممرضات النباتية عبارة عن كائنات حية مائـــية وتعيش فى فيلم الماء الذى يحيط بجسيمات التربة . كى تكون المبيدات النيماتودية والفطـــرية التى تستخدم فى التربة تحتاج للحركة خلال التربة ورطوبة التربة حتى تصل إلـــى الهدف . النيماتودا التى تسكن التربة والتى تتغذى على جذور النباتات توجد فى نفس طبعة التربة على غرار جذور النباتات ومن ثم فإن المبيدات النيماتودية يجب أن تصل أو توصـــل إلـــى أعمـــاق التربة المناسبة حتى تحدث الفاعلية . المبيدات النيماتودية تستطيع الحركة خلال التربة كبخار أو ذائبة فى ماء التربة .

المبيدات الثابتة فى مقابل غير الثابتة

المبـــيدات التى تستخدم قبل وجود الآفة أو قبل وصولها لمستويات المجموع الضارة يقـــال عـــنها المبـــيدات المانعة Preventative (مثل المبيدات الفطرية والبكتيرية) أو العلاجـــية Prophylactic (مـــثل المبـــيدات النيماتودية والحشرية) . المبيدات الفطرية المانعـــة أو الوقائـــية يجـــب أن تســـتخدم قبل حدوث العدوى لأنها لا تستطيع مكافحة أو الـــتخلص مـــن العدوى الموجودة . المبيدات التى تحدث الفاعلية بعد وجود الآفة وقبل أن

تســتقر يشــار إليها بالمعاملات العلاجية Curative . المعاملة بالمبيد الفطرى العلاجى كمثال مقبول لمكافحة الممرض النباتى الذى يغزو العائل ويحدث العدوى .

اختيارية المبيد Pesticide selectivity

يشــار للاختيارية على أنها قدرة المبيد (أو المعاملة الأخرى) على قتل أنواع الآفة المستهدفة بينما تترك الأنواع الأخرى من نفس المرتبة بدون أضرار . الاختيارية خاصية حاســمة لاســتخدام مبــيدات الحشــائش فى المحاصيل . من الناحية النموذجية فإن مبيد الحشــائش يجــب أن يقتل جميع الحشائش دون أن يضر بالمحصول. فى الحقيقة فإن ما يتحصل عليه أقل من هذا الهدف حيث يحدث ضرر قليل للمحصول كما أن قليل من أنواع الحشــائش لن تكافح جيداً . الاختيارية تقدم ميزة كبيرة فى إدارة السيطرة على الفقاريات بســبب أن مكافحــة فقاريات خاصة للآفات فى العادة تكون مطلوبة بينما جميع الفقاريات الأخــرى مثل البشر والطيور لا يحدث لها أضرار . فى الحقيقة فإنه قد أمكن تحقيق هذه الاختــيارية . الاختــيارية ضرورية لإدارة السيطرة على الحشرات بسبب قدرة المبيدات الحشــرية واســعة الكفاءة والاستخدامات (التى لا يكون لها أو فيها قليل من الاختيارية) لقــتل ليس فقط الآفات الحشرية المستهدفة ولكن تقتل كذلك الحشرات النافعة وغيرها من الكائــنات غير المستهدفة . المبيدات الحشرية التى تسبب أقل ضرر على الكائنات النافعة فى الغالب يطلق عليها المبيدات الحشرية المعتدلة Soft insecticides .

الوســائل التــى يمكــن أن تــتحقق بها الاختيارية تختلف تبعا لمرتبة المبيد والآفة المســتهدفة . الاختلافات البيوكيميائية فى الكائنات الحية تعامل بوجه عام على أنها أفضل أســاس لتحقيق الاختيارية . هذا يعنى أن التحمل الوراثى أو المقدرة على تحمل المركب الكيميائى تحدث فى الكائن غير المستهدف . الاختيارية المبنية على النواحى البيوكيميائية يعول عليها بشكل نسبى ولكنها ليست متاحة دائماً . يمكن تحقيق الاختيارية كذلك بواسطة عوامل مثل توقيت استخدام ومكان وضع المبيد وما يعرف بالاختيارية البيئية . بسبب أن العامــل الأخير يعتمد على الظروف البيئية المختلفة فإن هذا النوع من الاختيارية لا يعول عليها كما فى الاختيارية البيوكيميائية .

المحاصــيل المقاومــة لمبيد الحشائش ما هى إلا محاصيل تمت المناورة فيها وراثيا لزيادة تحملها لمبيد الحشائش . سوف نناقش الموضوع لاحقاً .

المبــيدات غير الاختيارية أو ذات الفاعلية العريضة تقتل معظم الكائنات الحية داخل مــرتبة الآفة . مبيدات الحشائش غير الاختيارية تفيد فى المواقف التى تتطلب مكافحة كل الخضرة كما فى الأماكن الصناعية وجوانب الطرق وجوانب الترع وقنوات الرى . العديد مــن المبــيدات الأولى كانت عريضة الفاعلية وقتلت جميع الآفات المستهدفة والعديد من

الكائنات النافعة غير المستهدفة . استخدام هذه المبيدات الحشرية يعتبر غير ملائم لنظم السيطرة على الآفات IPM .

كفاءة أو فاعلية المبيد

الفاعلية أو الكفاءة اصطلاح جمعى Collective يستخدم مع أى وسيلة مكافحة آفات ويشير إلى تأثير المعاملة الذى تحقق على الآفة المستهدفة بالنسبة للتأثير المطلوب . تكتيك إدارة السيطرة على الآفة يعتبر فعال إذا تمكن من تحقيق الخفض المطلوب فى مجموع الآفة والضرر الذى يحدث بواسطة الآفة المستهدفة .

تقسيم مبيدات الآفات تبعاً لتوقيت التطبيق

يمكن استخدام مبيدات الآفات على المحاصيل عند العديد من المراحل المختلفة لنمو المحصول . فى الغالب يسمى التطبيق بناء على مرحلة خاصة من النمو . هذا يسرى بشكل خاص مع مبيدات الحشائش ولكنه يستخدم كذلك لبعض الاستخدامات الواقية أن المانعة للمبيدات الفطرية والحشرية والمبيدات النيماتودية .

معاملة التقاوى

يتم تغليف المبيد على سطح البذور قبل الزراعة . هذا يتضمن تقليديا المبيدات الفطرية وبعض المبيدات الحشرية التى تستخدم لحماية البذور والبادرات من هجوم ممرضات وحشرات التربة . البذور المعاملة لا تستخدم لأغراض الغذاء أو الأعلاف .

معاملة مرقد البذور

تستخدم مبيدات الحشائش لقتل الحشائش الموجودة فى مراقد الزراعة التى تجهز قبل أسابيع وحتى شهور لزراعة التقاوى فى الأرض .

قبل الزراعة

تستخدم المبيدات فى الأرض قبل أسابيع أو شهور قبل زراعة المحصول لمكافحة الآفات عند أو بعد الزراعة . المبيدات الحشرية من مدخنات التربة وكذلك المبيدات النيماتودية وبعض مبيدات الحشائش تستخدم عن هذا الطريق .

الدفن قبل الزراعة

يستخدم المبيد فى التربة قبل الزراعة مباشرة ويخلط طبيعياً بالتربة . يستخدم هذا التكتيك فى المناطق قليلة الأمطار وحيث يجرى الرى السطحى . المبيدات الحشرية والنيماتودية المحببة تستخدم لمكافحة الحشرات والنيماتودا بينما العديد من مبيدات الحشائش يجب أن تستخدم بهذا الطريق .

الدفن عند الزراعة

بعض المبيدات النيماتودية المحببة تستخدم على صورة حزام أو شريط على مرقد الزراعة خلال عمليات الزراعة نفسها . مكافحة بعض حشرات التربة فى المحاصيل المزروعة فى صفوف أو خطوط تتكون من معاملة جانبية Sidedress عند الزراعة . يتم وضع المبيد فى جور موازية ولكنها أعمق قليلاً من جور البذور.

قبل الانبثاق

يستخدم المبيد على سطح التربة بعد زراعة المحصول ولكن قبل انبثاق البادرات فوق سطح التربة . العديد من مبيدات الحشائش تستخدم فى هذا التوقيت فى النظم التى تعتمد على مياه الأمطار أو تلك التى تروى بالرشاشات .

عند تشقق الأرض

تحدث هذه المرحلة عند اقتراب المحصول من الانبثاق من التربة حيث يدفع الساق لأعلى مما يسبب تشقق الأرض ومن هنا أخذت تسمية هذه المرحلة . بعض مبيدات الحشائش غير الاختيارية مثل الباراكوات يمكن أن تستخدم فى هذا التوقيت دون أن تحدث أية أضرار على المحصول .

بعد الانبثاق

يستخدم المبيد بعد أن يحدث انبثاق للمحصول (و / أو الحشائش) فوق سطح الأرض . هذه المرحلة قد تقسم فى بعض الأحيان إلى تحت أقسام مثل فى بداية الانبثاق أو متأخراً عن الانبثاق فى علاقة مع حجم نباتات المحصول .

قبل تشابك المجموع الخضرى Lay - by

تشير إلى استخدام المبيد فى خطوط المحصول باستخدام الأجهزة الأرضية عند آخر زراعة أو أى عملية أخرى مجدية مثل تشابك المجموع الخضرى .

قبل الحصاد

تستخدم المبيدات وقت نضج المحصول وقبل الحصاد . فى الغالب تستخدم المبيدات الحشرية والفطرية فى هذا التوقيت لحماية المحصول الناتج ولو أن البطاقة الاستدلالية للمبيد تحمل قيود عن أقل فترة يجب أن يسمح بها بين استخدام المبيد والحصاد .

بعد الحصاد

يستخدم المبيد بعد حصاد المحصول .

عند مرحلة الكمون

يستخدم المبيد على المحاصيل المعمرة فى الموسم الذى لا تكون النباتات نامية فيه . فى المحاصيل العشبية الساكنة مثل البرسيم تستخدم مبيدات الحشائش فى هذا التوقيت . فى الأشجار يكون استخدام المبيدات الحشرية والفطرية ضرورى فى مرحلة الكمون ضرورى فى العديد من برامج السيطرة على الآفات IPM .

فينولوجى المحصول

العديـد مـن استخدامات المبيد تكون موقوتة تبعاً للمرحلة الفينولوجية للمحصول . يسـتخدم هذا الاصطلاح بشكل متخصص مع المحصـول كما فى توقيت سقوط التبلات فى اللوز .

المعاملة فى الأرض البور

يجرى تطبيق المبيد فى التوقيت عندما لا يكون هناك محصول فى الأرض . مبيدات الحشـائش تمثل نوع المبيدات التى يستخدم معظمها فى هذا التوقيت بسبب أهمية مكافحة الحشائش خلال فترات التبوير .

تكنولوجيا التطبيق

المبيدات المستخدمة فى برنامج IPM يجب أن توصل إلى الآفة المستهدفة مع صيانة وضمان الأمان على العمال وتقليل لأكبر حد ممكن التأثيرات على الكائنات غير المستهدفة والبيئة . طرق التوزيع المتقدمة طورت لتحقيق هذه الأهداف . المكونات الضرورية لنظام الـتوزيع تتضـمن المبـيد المجهـز بشكل ملائم ووسائل التطبيق المناسبة وعوامل البيئة الصحيحة .

المستحضرات Formulations

جمـيع المبيدات يجب أن تجهز لإنتاج المنتج التجارى المناسب للاستخدام العملى . توجد أسباب عديدة تفسر ضرورة وجود مستحضرات مختلفة :

١- جمـيع المبيدات يجب أن توزع على صورة قطرات دقيقة أو جسيمات للحصول على التغطية الضرورية للآفة المستهدفة (مبيد ملامس) أو جزء النبات (مبيد جهـازى أو معـدى) . حتى ينتشر المبيد كقطرات دقيقة أو جسيمات يجب أن يخلط مع مادة حاملة تستطيع أن تحقق التغطية الضرورية. المادة الحاملة الأكثر اسـتخداماً هى الماء والمبيدات التى تعلق فى الماء تنتشر فى الغالب على شكل رش دقـيق . هذا ولو أن المواد الفعالة لمعظم المبيدات غير ذائبة فى الماء مما يجعـل انتشار المركب الكيميائى الأصلى فى الماء أو بالغ الصعوبة إن لم يكن مسـتحيلا . مشـكلة الذوبان فى الماء يمكن حلها والتغلب عليها باستخدام عملية تجهيـز مناسبة . بعض المبيدات توزع وتنتشر على صورة قطرات دقيقة معلقة

فى الهواء كحامل وهذه تتطلب مستحضر مختلف عن ذلك المستخدم مع التوزيع بالماء . القليل من استخدامات المبيد تتطلب ضرورة تجهيز المركب الكيميائى الأصلى وبيعه فى صورة مخلوطة مسبقة مع المادة الحاملة (مساحيق التعفير والطعوم) .

٢- فى العديد من الحالات تكون فاعلية المركب الأصلى منخفضة إلا إذا استخدمت مواد إضافية أخرى متخصصة لزيادة امتصاص المبيدات بواسطة الكائن الحى المستهدف . هذا النوع من المستحضرات هام بوجه خاص مع المبيدات التى تؤثر بالملامسة عندما يكون مطلوب تحقيق تغطية ذات مستوى عالى .

٣- العديد من مبيدات الآفات سامة بما فيه الكفاية للناس الذين يقومون بتجهيز المستحضرات ومن ثم يكون عليهم التداول والتطبيق بشكل آمن . فى العديد من الحالات تحقق المساحيق مكافحة كافية على الآفة المستخدمة ولكنها تخلق ضرر غير مقبول للقائمين بالتطبيق أو الحياة البرية ومن ثم يجهز المبيد فى صورة سائل بدلاً من المسحوق .

٤- معظم مستحضرات المبيد تتضمن المواد الإضافية لزيادة فترة الحياة على الرفوف والمساعدة فى التخزين حيث أن مثل هذه المواد تعمل على تثبيط تعجن المبيد فى قاع العبوة .

المبيدات توجد بوجه عام فى صورة اثنان من المستحضرات سواء جافة أو سائلة . بعض من المبيدات السائلة متطايرة حيث تعمل كغاز فعلياً . مستحضرات المبيدات يشار إليها فى الغالب بحروف مرادفة (كما هو موضح بين الأقواس فى التناول اللاحق) وليس بالاسم الكامل . المادة الفعالة تدون فى المنتج المجهز أو المستحضر كنسبة (فى العادة نسبة مئوية) من المادة الكلية للمبيد المتداول .

السوائل Liquids

١- المحلول (S , sc) : فى هذا المستحضر يتم إذابة المركب الكيميائى الأصلى فى الماء للتطبيق . المستحضر يحتوى على مواد لإطالة فترة الحياة على الرف.

٢- مركز قابل للاستحلاب Emulsifinble concentrate وتختصر EC : يتم إذابة المركب الأصلى فى مذيب عضوى مناسب لأنه لا يذوب فى الماء . المذيب مع المبيد المذاب يعلق حينئذ فى الماء كمستحلب صالح للتطبيق . مستحضرات EC تحتوى مركبات يطلق عليها المواد المساعدة على الاستحلاب Emulsifiers للمساعدة فى عملية الاستحلاب . المستحلب الجيد لا ينفصل

ولكـــنه يظـــل على صورة معلق لبنى . المذيبات عبارة عن كيميائيات عضوية يمكـــن أن تحـــدث بعـــض التأثيرات الجانبية غير المرغوبة بنفسها مثل إحداث السمية المباشرة أو تساهم فى حدوث التلوث (إذا كانت مركبات متطايرة) .

٣- مستحضرات قابلة للانسياب Flowable (FL) : المركب الأصلى لا يذوب فى المـــاء ولكنه يمكن أن يعلق فى الماء على صورة مسحوق دقيق . هذا النوع من المستحضرات يحتاج مثبتات تقلل ميل جسيمات المبيد للانفصال . المستحضرات القابلـــة للانســـيـــاب فيها عيب أن الجسيمات تكون كاشطة Abrasive لأجهزة الرش .

٤- الايروسولات Aerosols : يتم تجهيز المبيد حيث ينتشر كضباب من متغيرات متناهية الدقة Ultrafine . مستحضرات الايروسول تستخدم فقط بوجه عام فى الأمـــاكن المغلقة مثل الصوب . لا تستخدم الايروسولات على الإطلاق كمبيدات حشائش بسبب أضرار حركتها للنباتات غير المستهدفة.

المستحضرات الجافة Dry

١- مســـاحيق التعفير Dusts : يتم خلط المركب الأصلى فى مادة حاملة مطحونة بدقـــة . مســـاحيق التعفيـــر تمثل مشكلة فى غاية الخطورة تتمثل فى الانجراف للكائـــنات غير المستهدفة . لهذا السبب فإن مبيدات الحشائش لم تجهز أبدا على صورة مساحيق تعفير .

٢- المحبـــبات (G.) Granules : المـــركب الكيميائى الأصلى قد يغلف على أو يخلـــط فـــى مادة حاملة خاملة مثل الصلصال المكرر الذى يمكن أن يشكل فى صورة محببات . مستحضرات المحببات يشار إليها فى العادة فى علاقة بالنسبة المئوية لتركيز المركب الكيميائى الأصلى . كمثال فإن المستحضر 10G يحتوى ١٠% مـــادة فعالة . كلا مساحيق التعفير والمحببات قد تسبب مشاكل لأنها تمثل خطـــورة وقـــد تحـــدث أضرار على عمال التطبيق وعمال الحقول . من العيب الاقتصـــادى أن المادة الحاملة ذات الحجوم الكبيرة يجب أن تشحن ومن ثم فإن تكاليف الشحن تجعلها مكلفة .

٣- المســـحوق القابـــل للـــبلل Wettable powder (WP) : يتم طحن المركب الأصـــلى لجسيمات دقيقة ثم تخلط بمواد خاملة جافة . المستحضر يحتوى على مـــواد مـــبللة Wetting agents تســـمح للمســـحوق بالبلل والاختلاط بالماء . المســـاحيق القابلـــة للبلل لها نفس المشكلة كما فى المساحيق الانسيابية فى أنها تحدث تآكل فى آلات التطبيق . كذلك تنفصل مكونات المسحوق فى خزان الرش إلا إذا كانت ترج جيدا .

٤- المســاحيق الذائبــة Soluble powder : المــركب الكيميائى يذوب فى الماء ويمكن إذابته مباشرة فى محلول الرش عند التطبيق .

٥- المحبــبات القابلة للانتشار فى الماء Water dispersible granules : عبارة عــن محببات تحتوى على تركيز عالى من المبيد تنتشر عند إضافتها للماء كما فى المساحيق القابلة للبلل .

٦- الطعوم Baits : يستخدم المركب الأصلى مع طعم غذائى جاذب أو يخلط فيه . تقــوم الآفة بأكل الطعم ومن ثم تتناول المبيد . تستخدم الطعوم على نطاق واسع فـــى مكافحة الفقاريات والقواقع وبعض أنواع النمل وذبابة الفاكهة ولحد قليل مع بعض الحشرات التى تسكن التربة (مثل الديدان القارضة) . المادة الغذائية فى الطعـــم تمــيل للتحلل مما يخلق مشكلة صيانة الطعم فى صورة طازجة جاذبة لأطــول فتــرة ممكــنة مــن الوقت . لا تستخدم الطعوم مع مبيدات الحشائش والمبيدات الفطرية .

٧- المستحضرات بطيئة الانفراد (الكبسولات) Slow release encapsulated : يتم تكييس المركب الأصلى طبيعيا أو يصطاد داخليا فى وسط خامل ومنه ينفرد أو يهرب أو يتحرر ببطء . هذه تعتبر ميزة لأن معدل الانفراد محدود مما يطيل من عمر المكافحة التى تتحقق من معاملة أو تطبيق واحدة خاصة مع المركبات المتطايــرة أو تلــك التــى تتكسر بسرعة . هذا النوع من المستحضر تقلل من الأضرار على القائمين بالتطبيق .

٨- المغلفــات Impregnates : علـــى غرار المحببات يتم تغليف المبيد فى وسط صـــلب ومـــنه يتحـــرر أو يهرب ببطء . من الأمثلة الجيدة لتغليف المبيدات ما يحـــدث مـــع الأســـمدة ، هذا النوع من المستحصر يستخدم بشكل عريض فى المنازل والحدائق والمصانع مع المبيدات الحشرية والعشبية .

الغازات Gases

المدخنات Fumigants

المــركب الأصلى فعال فى الصورة الغازية . يمكن التطبيق فى الصورة الغازية من أسطوانات تحت ضغط من سائل يتطاير او مادة صلبة تحرر الغاز عندما تلامس الماء .

المواد الإضافية Adjuvants

المـــواد الإضافية عبارة عن كيميائيات تضاف لمستحضرات المبيدات أو إلى محلول الـــرش لزيادة كفاءة الأداء . يقوم الصانع بإضافتها إلى المستحضر عند التجهيز أو تكون البطاقة الاستدلالية تشير إلى إضافة هذه المواد الإضافية وقت الخلط فى خزان الخلط .

١- المواد ذات النشاط السطحى (Surfactants (surface active agents : هذه الكيميائيات تتراكم عند السطح الداخلى بين السوائل والصلبة مما يؤدى الى خفض الجذب السطحى . هذه المواد تشابه المنظفات المنزلية . الجذب السطحى المخفض الذى يتم إحداثه بواسطة المادة ذات النشاط السطحى يسمح للقطرات بالانتشار على السطح مثل الورقة النباتية بدلا من ان تستقر كقطرة دائرية . هذا يسمح بتغطية مساحة سطح أكبر بنفس كمية السائل المستخدمة مما يؤدى إلى زيادة امتصاص المبيد. استخدام المواد ذات النشاط السطى ذات أهمية كبيرة مع المبيدات التى تستخدم قميا وأن البطاقة الاستدلالية للمبيد تتطلب هذا الاستخدام .

٢- المواد اللاصقة الناشرة Spreaders stickers : هذه المواد الإضافية تعمل على منع قطرات الرش من الدحرجة بعيدا عن الهدف .

٣- المواد المانعة لتكوين الرغاوى Antifoaming agents : بعض المواد الإضافية خاصة المواد ذات النشاط السطحى يمكن أن تكون رغاوى فى خزان الرش بسبب ضرورة التقليب لمنع ترسيب أو انفصال المبيد . المواد المانعة للرغاوى تضاف للمستحضر لتقليل تكوين الرغاوى .

٤- المواد المانعة للانجراف Drift – control – agents : الانجراف مشكلة كبيرة عندما تستخدم المبيدات بطريقة الرش . تحت بعض الظروف يكون من الضرورى إضافة مادة أو مواد تزيد السمك Thickeners إلى محلول الرش لتقليل عدد القطرات التى تصل للبشبورى . القطرات الدقيقة الأقل تؤدى إلى انجراف أقل .

٥- المواد المنظمة Buffers : بعض مبيدات الأفات لها مدى ضيق من درجة الحموضة عندها إما تحدث أداء ملائم أو عندها لا تتكسر إذا كانت درجة الحموضة عامل محدد للأداء أو الثبات للمبيد فإن المواد المنظمة قد تضاف لصيانة محلول الرش عند رقم الحموضة الصحيح .

٦- معززات الأداء Performance enhancers : هذا الخليط من المركبات يزيد أو يعزز من كفاءة المبيد .

٧- الزيوت غير السامة على النباتات Nonphytotoxic oils : تضمين كميات صغيرة من الزيت فى خزان الرش يمكن أن تزيد كثيرا من فاعلية وكفاءة العديد من المبيدات . البطاقة الاستدلالية قد تتطلب استخدامها . اعتمادا على نوع المبيد والهدف المقصود قد يكون الزيت من أصل معدنى أو نباتى .

٨- الأسـمدة والمـواد الإضافية الأخرى : أداء العديد من مبيدات الحشائش يتحسن بشـكل ملحـوظ مـن جـراء إضافة كميات صغيرة من الأسمدة مثل كبريتات الأمونيوم إلى خزان الرش .

أجهزة وتكنولوجيا التطبيق Application Equipment / Technology

معظـم المبيدات المجهزة لا تستخدم في صورة مركزة ولكنها تخفف فى وسط حامل أو توزيع . الاستثناءات تتضمن الايروسولات والطعوم والمحببات ومساحيق التعفير والتى تستخدم عادة على نفس التركيز فى المنتج المجهز دون أي تخفيف لاحق .

المـاء هـو أكثر الوسط الحامل استخداما . يستخدم الهواء عندما تكون تغطية جميع أسـطح الكـائن المستهدف ضرورية (مثل تغطية السطوح العليا والسفلى لورقة النبات ، جمـيع الأغصـان فى الشجرة) كما تستخدم أوليا فى الأشجار المعمرة ونباتات الأعناب . بسـبب التكالـيف تستخدم المحببات والطعوم فقط عندما تكون الماء أو الهواء غير عملية وبدون جدوى .

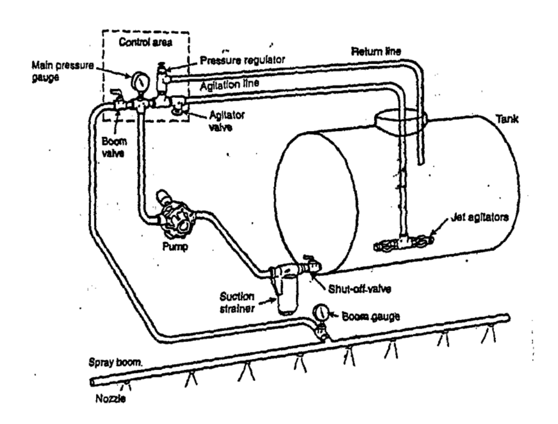
نظـم تطبيق المبيدات ذات الأساس المائى Water based تعتمد على بعض أنواع الرشاشات . المكونات الأساسية للرشاشة هى نفسها لجميع أنواع الرشاشات (الشكل ٧-٦) ولو أنه توجد اختلافات كبيرة فى الرشاشات مع المواقف والمواقع المختلفة .

مكونات الرشاشة

الرشاشات توجد فى أحجام مختلفة . بعض الرشاشات صغيرة تمسك بالأيدى أو تثبت علـى الظهـر تسـتخدم فـى المساحات المحلية أو حقول الخضراوات التجارية وحدائق الزهور. الوحدات الكبيرة التى تجرها الجرارات أو التى تدفع ذاتيا قادرة على نشر مئات الجالونات من محلول الرش (شكل ٧-٧) .

الخزان أو التنك

جميع الرشاشات فيها خزان لاحتواء محلول الرش . بسبب مشكلة ترسيب المبيد فى التـنك أو عدم تجانس الخلط يجب أن تزود الرشاشات بصورة من صور التقليب للمحلول فـى التـنك . من أكثر الطرق شيوعا استخدام سائل زائد الضغط فى صورة مروحة رج (الشـكل ١-٦) ولكـن العديد من النظم يوجد فيها بدال داخلى للرج الميكانيكى . تصنع الخـزانات عن مواد لا تتآكل بسهولة كما فى البلاستيك عالى الكثافة أو الصلب غير قابل للصدأ .



شـكل (١-٦) : رسـم توضيحى للمكونات الأساسية لرشاشة المبيد (محرر من Bohmont , 2000) .

المرشحات و المصافى

انسـداد البشـابير من المشاكل الخطيرة ، معظم نظم الرش فيها مصفاة فى خط بين التـنك والمضـخة لحجز الجسيمات الكبيرة . معظم نظم الرش فيها سلاسل من الحواجز كجـزء مـن تركيب البشبورى لاصطياد الجسيمات الكبيرة ومنها من المرور خلال فتحة البشبورى فى القمة .

المضخة

كـل نظـم الرش تحتوى على مضخة لضغط محلول الرش . تتراوح المضخة من مكـابس تـدار يـدويا فى الرشاشات اليدوية الصغيرة وحتى أنواع مختلفة من المضخات

الميكانيكية التى تعمل بالطرد المركزى والمضخات الإحلالية الموجبة التى توجد فى الرشاشات الحقلية .

التحكم

يجب أن يكون فى الإمكان تشغيل وإيقاف نظام الرش وكذلك تنظيم الضغط فى النظام . الاستخدام الدقيق للمبيدات يعتمد فى جزء منه على تحقيق ضغط ثابت فى نظام التوزيع . كل الرشاشات باستثناء الرشاشات التى تمسك بالأيدى فيها بعض نظم أو منظمات لتنظيم الضغط . كذلك من الضرورى وجود مقياس للضغط بحيث يمكن ضبط المنظم على الضغط المطلوب . كذلك توجد ضرورة لوجود صمام للتشغيل والإيقاف . وسائل التحكم هذه يجب أن تكون فى متناول القائم بالتشغيل وبسهولة .

حامل البشابير والبشابير Boom and nozzles : يجب أن يكون النظام قادرا على توزيع محلول الرش على المساحة المطلوبة عن طريق نظام البشابير المرتبة على حامل البشابير . يقوم حامل البشابير بتوزيع محلول الرش المضغوط إلى هيكل البشبورى الفردى . يجب أن يكون الحامل مدعوماً بما فيه الكفاية بحيث يكون ارتفاعه بالنسبة للهدف (سطح التربة أو المجموع الخضرى للنبات) لا يتفاوت على امتداد طوله. كلا المسافات ونوع البشابير تعتمد على نوع التطبيق . كل بشبورى يتكون من قمة تتغير مرتبطة بجسم البشبورى على الحامل . الحاجز يوجد داخل جسم البشبورى . عند دفع محلول الرش المضغوط خلال فتحة البشبورى فإنه يختزل لقطرات رش دقيقة . يمكن استخدام رؤوس بشابير مختلفة لتحقيق خصائص رش مختلفة كما فى نظام المروحة المسطحة فى مقابل نظام المخروط المجرف أو القطرات الخشنة فى مقابل الناعمة الدقيقة . من بين العديد من رؤوس البشابير المتاحة يجب استخدام الرأس المناسبة بما يتواكب مع المتطلبات الخاصة للتطبيق (شكل ٧-١١) .

تحويرات خاصة

بسبب اختلاف الظروف التى تستخدم فيها المبيدات توجد تحويرات متعددة فى الماكينات الأساسية .

الاستخدامات الأرضية أو الجوية

فى العادة تستخدم المبيدات بواسطة الأجهزة الأرضية . فى بعض الحالات يكون استخدام الأجهزة الأرضية ذات محدودية كما يلى (الشكل ١-٨) .

- المساحات العريضة : المساحات الكبيرة يصعب تغطيتها بشكل كافى وبسرعة .

- ظـــروف التـــربة : إذا كانت الأرض مبلولة فإن المعدات الأرضية تلتصق بالأرض .
- العملــيات الـــزراعية : من الصعوبة بمكان أن تستخدم الآلات فى مزارع الأرز بالغمر .
- النـــباتات المحصـــولية الكبيرة : النباتات الطويلة مثل الأرز أو الأشجار قد تتداخل مع المعدات أو أن المعدات قد تتلف النباتات .

فى هذه المواقف يسمح باستخدام الطائرات فى رش المبيدات عندما لا يمكن أو يكون مـــن غير المناسب استخدام المعدات الأرضية . استخدام الطائرات أكثر تكلفة عن الرش الأرضي وفى العادة لا يحقق توزيع متجانس للمبيد على الهدف . من أكثر الأمور خطورة فـــى الـــرش الجوى زيادة انجراف المبيد . يزداد انجراف المبيد مع سرعة الطائرة خلال التطبـيق والمســـافة بـــين حامـــل البشابير والهدف . الطائرة تستطيع الحركة أسرع من الرشاشـــات الأرضـــية ويكون حامل البشابير بعيداً من الهدف عما هو الحال مع المعدات الأرضـــية . فـــى العادة تكون الطائرات المروحية " هليوكوبتر " ذات مقدرة على توزيع المبيد على الهدف بدقة أكبر عما هو الحال مع الطائرات ثابتة الجناح .

المادة الحاملة Carrier

تســـتخدم المـــاء والهواء والمحببات ومساحيق التعفير الطعوم كمواد حاملة . اختيار المـــادة الحاملـــة لـــه تأثيرات عديدة على استخدامات المبيد . رش الماء يميل إلى ضرب جانب واحد من الهدف بينما الاستخدامات التى تعتمد على الهواء كوسط حامل للمبيد يمكن أن تحقق تغطية متجانسة أكثر على جميع السطوح . فى الغالب يستخدم الهواء كحامل فى الحـــالات التى تتطلب جميع الأسطح كما فى حالة مكافحة الممرضات النباتية والحشرات فى بساتين الفاكهة المعمرة والأعناب (الشكل ١-٩) . عندما يستخدم الهواء كوسط حامل يكون الانجراف مصدر ضرر أكبر عما هو الحال مع استخدام الماء (الشكل ١-١٠) . اســـتخدامات المحبـــبات والطعوم فى العادة يكون أكثر تكلفة عن استخدام الماء أو الهواء كوســـط حامل . استخدامات المحببات والطعوم تسمح بتغطية الهدف بشكل أكثر دقة عما هو الحال مع الرش بالرشاشات التى تستخدم التيار الهوائى . بعض المبيدات التى تستخدم فـــى مكافحة الفقاريات مثل الاستركنين يمكن أن تستخدم بأمان على صورة طعوم توضع تحت الأرض . نماذج الرشاشات موضحة فى الأشكال (١-١٢ ، ١-١٣ ، ١-١٤ ، ١-١٥) .

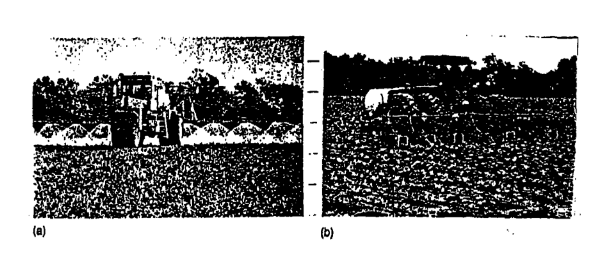

(a)


(b)


(c)

شكل (١-٧) : الرشاشات التى تستخدم فى المساحات الصغيرة : (a) رشاشة بمضخة تمسك يدويا للحدائق والقليل من النباتات . (b) رشاشة ظهرية للمساحات الصغيرة وفى الدول غير الصناعية . (c) رشاشات يدوية فى الصوب مع ضرورة استخدام الملابس الواقية .

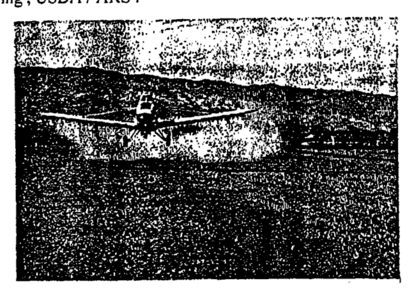
Source : Photograph (a) by Robert Norris ; (b) by R. Faidutti, FAO; and (c) by Peggy Greb, USDA / ARS.



(a) (b)

شكل (١-٨) : أجهزة الرش الأرضى للمبيدات فى الحقول . (a) رشاشة لنثر المبيد ذات حامل بشابير تستخدم فى النباتات الصلبة المزروعة . (b) رشاشة ذات بشبورى يسقط القطرات على خطوط المحصول .

Sources : Photograph (a) by Ken Giles with permission ; (b) by Bill Tarpenning , USDA / ARS .

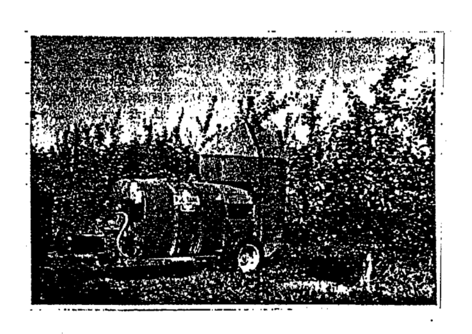


شكل (١-٩) : الطائرة ثابتة الجناح لرش المبيدات جويا . فى هذه الحالة يتم رش مبيد حشائش فى حقول البرسيم الكامن .

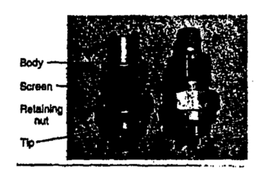
المصدر : صورة مأخوذة بواسطة Robert Norris

التحميل فى النظام المقفول

لحمايـــة عمال رش المبيدات يكون مطلوب استخدام نظام مقفول لتحميل المبيدات فى أجهــزة الــرش وقــد يكون ذلك مطلوبا فى بعض المناطق مع جميع مبيدات القسم (I) . الــنظام المقفول للتحميل يسمح بنقل مركزات مستحضرات المبيدات من العبوات الأصلية إلـــى تنك الرشاشات دون حدوث أى تعرض العمال للمبيد الكيميائى. معظم النظم المقفولة للتحميل للمستحضرات السائلة فيها بعض المجسات Probe يدخل فى العبوة وعن طريقها يتم شفط المبيد ونقله إلى خزان الرش . النظم الخاصة بالمستحضرات الجافة تتضمن تنك تحميل خاص فيه يوضع المبيد داخل كيس قابل للذوبان فى الماء وبعد غلق الفتحة يتم دفع الماء فى التنك حتى يذوب الكيس وينقل المبيد إلى التنك الأساسى للرش .



شـــكل (١-١٠) : الرشاشة التى تعتمد على دفع المبيد بالهواء حيث تستخدم فى معاملة الأشجار فى بساتين الفاكهة . المصدر : Marcos Kogan



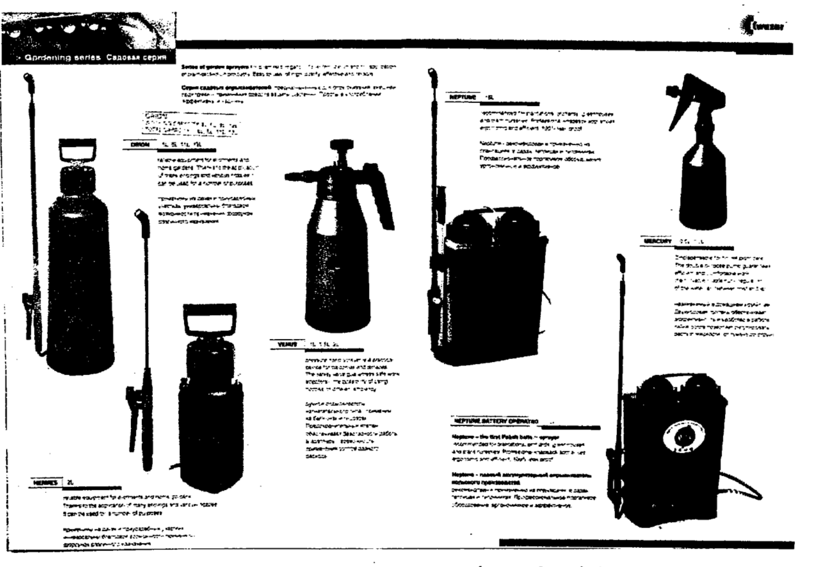
شـكل (١-١١) : مكونات بشبورى الرش التقليدى . على اليمين البشبورى العادى ، على اليسار مقطع يوضح المكونات الداخلية . المصدر : Robert Norris

المعاملة فى حزم فى مقابل النثر Band versus broadcast

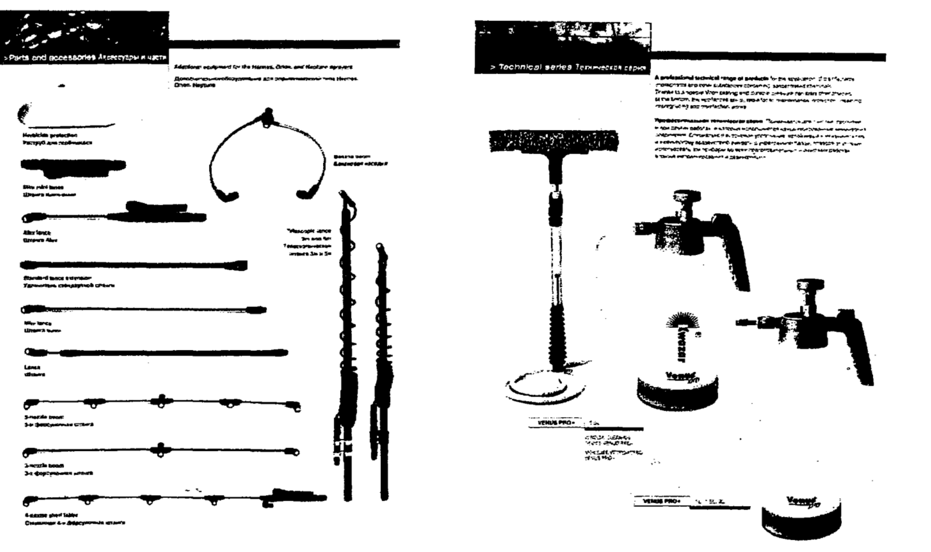
مع المحاصيل التى تزرع إما فى خطوط ضيقة (أقل من ١٠ بوصات) أو تلك التى تزرع نثرا (مثل القمح والبرسيم) فإن المبيدات تستخدم نثراً كذلك . عندما تزرع النباتات فى خطوط حوالى ٢٠ بوصة أو أكبر (مثل الطماطم والقطن) يكون من المجدى استخدام المبـيد فى حزم عن النثر . فى الغالب تتبع المعاملة فى صورة حزم مع مبيدات الحشائش حيث تتم الزراعة بين خطوط المحصول حتى يمكن قتل الحشائش ميكانيكياً ويستخدم المبيد فوق مرقد النباتات لمكافحة الحشائش فى الخطوط . هذا التكتيك يخفض من تكاليف المبيد ويقلل من كمية المبيد التى توضع فى البيئة .

الرش الموجه المباشر Directed spray

هـذا الـرش يجرى فى وقت وجود المحصول . تثبت البشابير بحيث يوزع محلول الـرش لأسفل فيما وراء معظم المجموع الخضرى للمحصول . الرش الموجه يستخدم فى معظم الأحيان مع مبيدات الحشائش عندما يكون تحمل المحصول غير مضمون .



شكل (1-12) : بعض أنواع الرشاشات من إحدى الشركات البولندية



شكل (١-١٣) : بعض أنواع الرشاشات لدهان الأسطح

شكل (١-١٤) : بعض حوامل الرشاشات

SG-6030D/7030

LIGHT WEIGHT NEWLY DESIGNED POWERFUL FAN BLOWER
QUICK AND EASY SETTING UP OF THE CHEMICAL TANK

ONE LEVER OPERATION FOR SETTING UP THE TANK QUICKLY

UPGRADING AND POWERFUL GASOLINE ENGINE

NEWLY DESIGND HOUSING
L TYPE SLIDE LEVER

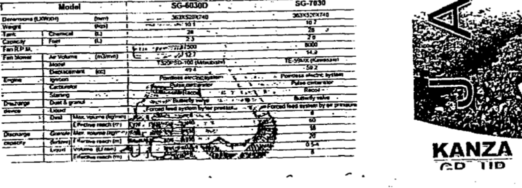
WHEN STORED

OPTION

FOR ULV (ULTRA LOW VOLUME) SPRAYING

GRA-SAN NOZZLE
FOR GRANULE SPRAYING

Model			SG-6030D	SG-7030
Dimensions (LXWXH)		(mm)	363X520X740	363X520X740
Weight		(kgs)	10.1	10.7
Tank Capacity	Chemical	(L)	28	28
	Fuel	(L)	2.3	2.6
Fan R.P.M.			7500	8000
Fan blower	Air Volume	(m3/min)	12.7	14.3
Engine	Model		T320PSD-100 (Mitsubishi)	TE-59UX (Kawasaki)
	Displacement	(cc)	49.4	59.2
	Ignition		Pointless electric system	Pointless electric system
	Carburetor		Pulse carburetor	Pulse carburetor
	Starting		Recoil	Recoil
Discharge device	Dust & granule		Butterfly valve	Butterfly valve
	Liquid		Forced feed system by air pressure	Forced feed system by air pressure
Discharge capacity	Dust	Max. volume (kg/min)	[illegible]	8
		Effective reach (m)	[illegible]	60
	Granule (fertilizer)	Max. volume (kg/min)	[illegible]	18
		Effective reach (m)	[illegible]	20
	Liquid	Volume (L/min)	[illegible]	0.5-4
		Effective reach (m)	[illegible]	8



شكل (١-١٥) : بعض الرشاشات الأرضية الآلية من اليابان

بشابير التنقيط Drop nozzles

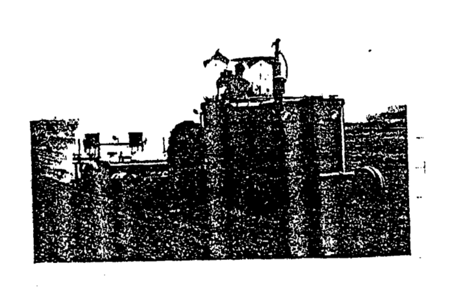
هــذه الطــريقة تشابه الرش الموجه فيما عدا عدم بذل مجهود لجعل الرش بعيدا عن المجموع الخضرى للمحصول . يتم تعليق البشابير من أنابيب تحت حامل البشابير كما لو كانــت داخل المجموع الخضرى للمحصول . هذا التعديل يستخدم فى الغالب مع المبيدات الحشرية والفطرية .

الرش ذات الحاجب أو الغطاء Shielded or Hooded spray

توضـع بشابير الرش بين الغطاء أو تحت الحاجب بحيث أن محلول الرش لا يضرب المحصـول . هذا النوع من البشبورى يستخدم بوجه خاص مع مبيدات الحشائش .

الرى الكيميائى Chemigation

فـــى المـــناطق التى تروى يكون من الممكن حقن الكيميائيات مباشرة فى نظام الرى ومن ثم يتوزع المركب مع الماء . هذه العملية يطلق عليها الرى الكيميائى . لا تحتاج هذه العملية إلى معدات إضافية بخلاف وحدات الحقن . العيب فى هذا النوع من التطبيق يتمثل فى أن التوزيع يبنى على توزيع الماء وهذا قد يكون غير متجانس .



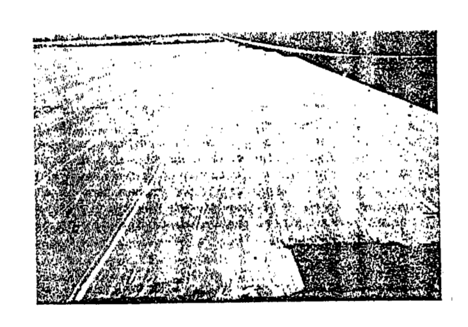
شـــكل (١-١٦) : زراعـــة وعزاقة آلية تستخدم مبيد حشائش قبل الزراعة دفنا فى التربة وحقن المبـــيد الحشرى وزراعة المحصول وكذلك استخدام مبيد الحشائش قبل الانبثاق فى عملية واحدة . المصدر : Robert Norris

الدفن فى الأرض Soil incorporation

فـــى المـــناطق ذات الأمطار القليلة أو مع المبيدات المتطايرة يكون من الضرورى الخلط الطبيعى للمبيد فى التربة للحصول على كفاءة جيدة . يطلق على هذه العملية بالدفن ويمكـــن تحقـــيقها بواســـطة الأقراص للمبيدات التى تنثر . عندما يكون مطلوب المعاملة بطـــريقة الحزم تستخدم عزاقات آلية متقدمة (الشكل ١-١٦) . البطاقة الاستدلالية للمبيد توضح ما إذا كان الدفن مطلوبا أم لا .

الحقن فى التربة Soil injection

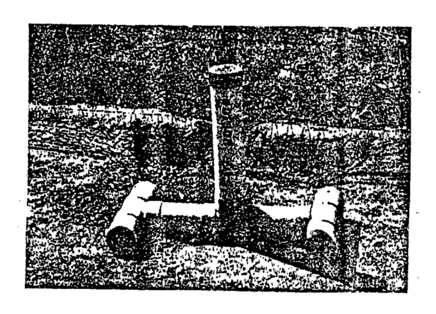
المبيدات الحشرية من المدخنات لا يمكن أن ترش ومن ثم تستخدم أجهزة خاصة تقوم بـــالحقن المباشـــر لمحلول المبيد المخفف فى الأرض على بعد عدة بوصات من السطح . حـــيث أن المبـــيد المـــدخن شديد التطاير يكون من الضرورى تغطية المساحة بغطاء من البولى اثيلين لمنع المدخن من الحركة بعيداً عن الأرض وفى الهواء (الشكل ١-١٧) .



شكل (١-١٧) : غطاء البولى اثيلين بعد المعاملة ببروميد الميثايل .
المصدر : تصوير Robert Norris

نظم توزيع الطعوم Bait delivery systems

مطلوب نظم خاصة لتوزيع الطعوم السامة لمكافحة الآفات من الفقاريات وبعض من اللا فقاريات . فى معظم الأحوال يجب أن نتأكد من أن هذه الطريقة من المعاملة لن تؤدى إلــى قــيام أنواع الكائنات البرية غير المستهدفة على التغذية على الطعم . محطات الطعم (الشــكل ١-١٨) تســمح لأنــواع الآفة بالتسلق وأكل الطعم بينما تستبعد الأنواع الكبيرة والأنــواع غير المستهدفة . يستخدم الاستركنين كسم على صورة طعم لمكافحة السنجاب الأمريكى ولكن يجب وضع طعم الاستركنين تحت سطح التربة لتقييد وصوله إلى الأنواع غيــر المســتهدفة . المكان النموذجي لوضع طعم مكافحة السنجاب يكون فى جور تواجد الحــيوان أو الحيوانات المستهدفة وهذا يجرى يدويا حيث يستهلك مع الوقت . وحدة حفر الجور الميكانيكية تحقق جور صناعية يوضع فيها الطعم . عندما يكتشف السنجاب الجور الجديــدة فإنــه يــدخلها ويأكل الطعم . هذا نوع من التكنولوجيا المبتكرة لتقليل الأضرار البيئــية. توجد طعوم محتوية على المبيدات الحشرية وسوف نتناولها فى أجزاء أخرى من هذا الكتاب .



شــكل (١-١٨) : محطة طعم لمكافحة الآفات الفقارية . يوضع الطعم فى أنبوبة رأسية مركزية مع إتاحتها للحيوان المستهدف خلال أنابيب أفقية على الأرض .
المصدر : تصوير Robert Norris

الاعتبارات البيئية Environmental considerations

تؤثــر البيــئة على توزيع المبيد حيث تغير من كمية المبيد التى تصل للهدف . هذا يمــثل أهمية مباشرة للعاملين فى إدارة السيطرة على الأفات . من الأمور الهامة الأخرى التأثيرات التى يمكن أن تحدثها المبيدات على الأنواع غير المستهدفة والنظام البيئى بوجه عام . التأثيرات الايكولوجية للمبيدات ذات أهمية كبيرة للقائمين على السيطرة على الأفات والــنظم البيئية والمجتمع . فهم التداخلات بين المبيدات والبيئة ضرورى إذا كان مطلوب استخدام المبيدات بفاعلية وأمان .

التطاير Volatility

كــل مركب كيميائى يمكن أن تتغير حالته الطبيعية من الحالة الصلبة (أو السائلة) إلــى الحالــة الغازيــة . السهولة التى تحدث بها هذه العملية تقاس على الصورة الضغط الــبخارى . كلمــا كان الضغط البخارى منخفضاً كلما كان التطاير قليلاً . يقاس الضغط الــبخارى بــنفس الطريقة التى يقاس بها الضغط الجوى ويعبر عنه بالملليمتر (mm) من الزئبق (Hg) . أهمية الضغط البخارى للمبيدات تتمثل فى أنه يقدر قابلية المادة للتغيير فى الصورة الغازية . من الأمثلة عن الضغط البخارى لبعض المبيدات :

- الأكرولين = ٢٤٠ ملليمتر زئبق على درجة ٢٥°م (غاز على درجة الحرارة العادية والضغط العادى ويستخدم كمدخن Fumigant) .
- ابــتام (EPTC) = ٣,٤ × ١٠-٢ ملليمتــر زئبق على درجة حرارة ٢٥°م (ســائل على درجة الحرارة والضغط العادى ولكن يسهل تطايره) . هذا يخلق قيود عن كيفية استخدامه .
- جليفوسات = ١,٨ × ١٠-٧ ملليمتر زئبق على درجة ٢٥°م (مادة صلبة على درجــة الحــرارة والضــغط العادى مع ضغط بخارى قليل) . يعتبر غير متطاير .

المدخــنات ذات ضغط بخارى عالى وتنتشر بسهولة كغازات . فى الصورة الغازية تحــتل المدخنات حجوم كبيرة كما فى التربة أو المبانى . يفترض أن المدخن متطاير على درجــة الحــرارة والضــغط العادى ومن ثم يستخدم كمبيد كما يجب أن يكون منتشر فى المساحات والمناطق المحتاجة لنشاطه وفعله . من الناحية التقليدية فإن المدخنات تحقن فى التــربة وحينــئذ يغطــى سطح التربة بإحكام لمنع هروب الغاز . يمكن غلق الأرض عن طــريق خلطهــا بالمركب ذات التطاير المتوسط كما فى حالة ميتام صوديوم أو تغطيتها بأغطــية البولــى اثيلين كما فى حالة المركبات المتطايرة مثل بروميد الميثايل . تستخدم المدخــنات كــذلك فى التراكيب المغلقة لقتل الأفات (أساساً مع الحشرات) التى توجد فى

المبانـــى أو فـــى المنـــتجات الموضوعة داخل هذه المبانى . الاستخدام الأول يطلق عليه مكافحـــة الأفـــات فى المباني والمخازن Structural pest control ويطلق على الأخيرة التدخين Fumigation كجزء من عملية إدارة السيطرة على الأفات بعد الحصاد للمنتجات التى يتم شحنها بين المناطق والدول المختلفة .

مـــع جميع المبيدات غير المدخنات فإن التطاير العالى يمثل مشكلة خطيرة . المشكلة ذات أبعـــاد خاصـــة مع مبيدات الحشائش ولكنها تنطبق على جميع المبيدات . التأثيرات تصـــل للضعف . المواد ذات الضغط البخارى العالى قد تهرب من مكان المعاملة ومن ثم قد لا تحقق الكفاءة المطلوبة . هذه المبيدات ذات التطاير العالى يجب أن تستخدم بما يجعل مـــن فقـــد البخار أقل ما يمكن أو لا تستخدم على الإطلاق . العديد من مبيدات الحشائش متوســـطة التطاير مثل EPTC يجب أن تخلط بالتربة على الفور بعد التطبيق لتقليل الفقد بواسطة التطاير .

المبـــيدات فى الصورة الغازية تتحرك بسهولة وتحدث التأثيرات على مسافات بعيدة من الهدف المنشود و/أو تخلق مخاطر وأضرار من التلوث . هذه الحركة تمثل مشكلة مع جمـــيع المدخنات إذا لم تستخدم تبعاً للقيود والتعليمات الموجودة على البطاقة الاستدلالية . الكيميائـــيات التـــى تستخدم على المجموع الخضرى والتى لها تطاير عالى مثل استرات مبـــيدات الحشـــائش من مجموعة الفينوكسى (مثل ٢,٤ – د) تتحرك بسهولة بعيداً عن الهدف ومن ثم تكون استخداماتها مقيدة .

الانجراف Drift

القصـــد مـــن تطبـــيق واستخدام المبيدات وضعها فى المكان أو بالقرب من المكان المستهدف . المبيد يمكن أن يتحرك بعيداً من الهدف المقصود خلال عملية التطبيق . هذا يطلـــق علـــيه الانجراف . الحركة بعيداً عن الهدف تتفاوت من بوصات قليلة وهذه تمثل مشـــكلة للـــرش فـــى حزم وحتى ما يزيد عن عدة أميال والتى تمثل مشكلة خطيرة على المستوى الاقليمى . يمكن أن يحدث الانجراف فى واحد من الصور الثلاثة الآتية :

١- قطرات رش دقيقة للمادة الحاملة التى تحتوى على المبيد .

٢- قطـــرات دقـــيقة أو جسيمات من المبيد الأصلى (هذا يحدث عندما تتبخر المادة الحاملة أو عندما تستخدم المستحضرات الجافة مثل مساحيق التعفير .

٣- بخار المبيد فى حالة المركب المتطاير .

- **انجراف المبيد يسبب المشاكل الآتية :**

١- فقد النشاط والفاعلية Lost activity : المبيدات التى تنجرف بعيداً عن المكان أو المـــنطقة المســـتهدفة لا تحقـــق فاعلية بالمستوى المنشود لمدة طويلة بالنسبة

للحقول الكبيرة التى تعامل نثرا بالرش لا يكون هناك مشكلة خطيرة أما بالنسبة للرش بنظام الحزم على الخطوط تكون هناك مشكلة خطيرة بسبب احتمال استبدال المنطقة المعاملة بالنسبة للخط المطلوب .

٢- التأثيرات بعيداً عن الهدف Off – target impacts : انجراف المبيدات يسبب العديد من التتابعات على الكائنات الحية فى المناطق المحيطة .

٢-١- النباتات : انجراف مبيد الحشائش قد يسبب ضرراً للمحاصيل المحيطة يتراوح من ظهور أعراض ضرر انتقالية وحتى الموت . التأثيرات تتراوح من عدم فقد فى المحصول وحتى الفقد الكامل . تلف النباتات فى العادة لا يؤخذ فى الاعتبار مع انجراف الأنواع الأخرى من المبيدات .

٢-٢- الإنسان : المبيدات التى تنجرف على الناس تسبب الأمراض . المشكلة ذات أهمية على وجه الخصوص على العمال والمشتغلون فى الحقول القريبة . درجة الضرر تعتمد على سمية المبيد تحت التطبيق . هذه المشكلة قد تحدث مع جميع مراتب مبيدات الآفات .

٢-٣- الحشرات النافعة : انجراف المبيدات يمكن أن يحدث خلل فى مجموع الأعداء الطبيعية التى تعيش فى الخضرة المحيطة بالحقول المستهدف معاملتها بالمبيد أو فى الحقول المجاورة .

٢-٤- الحياة البرية فى المناطق المحيطة .

٣- مخلفات مبيدات غير مشروعة فى المحاصيل المجاورة : انجراف المبيد على المحصول المجاور يخلق مشكلة مخلفات غير قانونية على أو فى المحصول المجاور . هذا يحدث إذا كان المبيد الذى تحرك بعيداً عن الهدف غير مسجل على المحصول الذى حدث له الانجراف . إذا حدث الانجراف بالقرب من تاريخ الحصاد فى المحصول المجاور فإن هذا قد يؤدى إلى حدوث مخلفات غير قانونية مما قد يؤدى إلى ضرورة إتلاف المحصول . مشكلة المخلفات ذات أهمية خاصة مع الزراعة العضوية عندما تكون هذه المزارع مجاورة للمزارع التى ترش بالمبيدات التقليدية لأن أى مخلفات من المبيد تؤدى إلى فقد شهادة الزراعة العضوية .

كمية الانجراف تتأثر بعوامل عديدة عندما يحدث الانجراف فإن المتغيرات الآتية يجب أن يحور لتقليل خطورة وأضرار الانجراف .

١- حجم قطرات الرش : القطرات الكبيرة أقل ميلاً للانجراف عما هو الحال مع القطرات الصغيرة . المتغيرات التالية تؤثر على حجم القطرة .

١-١- الضغط : الضغط العالى ينتج كمية أكبر من القطرات الدقيقة عن الضغط المنخفض .

١-٢- حجم الرش : استخدامات الحجم القليل ينتج تقليديا كثير من القطرات الدقيقة عما هو الحال مع تطبيقات الحجم الكبير بسبب ضرورة استخدام غطاء البشبورى ذات الفتحات الصغيرة لتحقيق التغطية المناسبة الدقيقة .

١-٣- الفقد Shear : الفقد عالى الرياح عبر البشابير ينتج قطرات دقيقة أكثر عما هو الحال مع الفقد واطى الرياح . الفقد يتسبب عن المتغيرين التاليين :

١-٣-١- سرعة الماكينة : كلما كانت الماكينة أسرع كلما كان فقد الرياح أكبر .

١-٣-٢- زاوية البشبورى : البشابير الموجهة لأسفل تحقق فقد أكبر عما هو الحال مع البشنبير التى توجه بالمقلوب . لهذا السبب فإن البشابير التى تركب على الطائرات توضع مقلوبة لتقليل تأثير الفقد على حجم القطرة ..

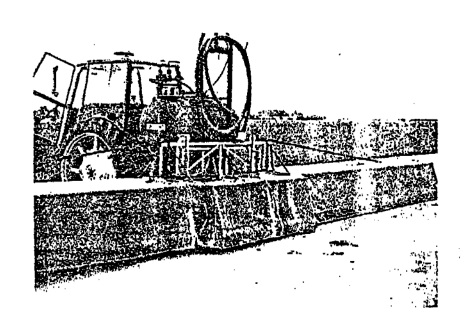
١-٤- حجم فتحة أو فوهة البشبورى Nozzle orifice size : البشابير صغيرة الحجم تنتج جسيمات أكثر دقة عن البشابير ذات الحجم الأكبر مع الضغط المعين .

١-٥- نوع البشبورى : تصمم البشابير لإنتاج نظم مختلفة وحجوم قطرات بمواصفات خاصة بالإضافة إلى تنظيم معدل الانسياب . البشابير من النوع الذى يطلق فيضان من القطرات تنتج قطرات أقل دقة تقليدياً عما هو الحال مع البشابير المروحية . استخدام الصفائح الدوامية فى البشابير المروحية تزيد بشكل تقليدى النسبة المئوية للقطرات الدقيقة .

١-٦- المواد الإضافية : المواد التى تزيد من السمك يمكن أن تضاف لمحلول الرش حتى تقلل من نسبة الجسيمات الدقيقة .

٢- سرعة الرياح : تعتمد درجة الانجراف على معدل انسياب الهواء ويزداد الانجراف بسرعة مع زيادة سرعة الرياح . إذا زادت سرع الرياح عن ١٠ ميل فى الساعة mph تعتبر عالية جداً لمعظم تطبيقات المبيدات لأنها تزيد من الانجراف ويفضل السرعة بين ١ – ٥ ميل فى الساعة . لقد تأكد كذلك أن الظروف الجوية الهادئة لدرجة الموت تمثل مشكلة كذلك . لحد ما فإن التأثير

الضـــار لســـرعة الـــرياح عالي الانجراف يمكن تقليله باستخدام حامل البشابير المـــزود بالغطاء أو القلنصوة على الأجهزة الأرضية (شكل ١-١٩) . في هذه الحالة يكون حامل البشابير مغطى ومن ثم تتم حماية نظام الرش من الرياح .



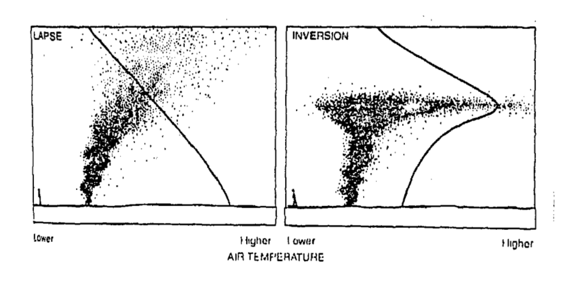
شكل (١-١٨) : رشاشة ذات حامل البشابير المغطى لتقليل انجراف الرش .
(مأخوذة من : Robert Norris)

٣- ظروف الانعكاس أو القلب Inversion conditions : تحدث التقلبات الجوية عـــندما لا تكون هناك رياح وتكون الحرارة أبرد على السطح بينما تكون أعلى فـــي الغـــلاف الجوى (١٠٠ قدم لأعلى) (الشكل ١-١٩) . النتيجة أن الهواء الـــبارد يتم اصطياده على سطح الأرض ولا يختلط مع باقى الهواء الجوى . إذا تـــم إجـــراء عملـــية رش المبيد تحت هذه الظروف فإن الهواء الساكن يمكن أن تحمـــل بقطـــرات المبـــيد الدقيقة أو الجسيمات الدقيقة . بعد ذلك عندما تتكسر ظروف التقلبات فإن كل كتلة الهواء تتحرك مع حمل المبيد المرتبط بها . بعض

حالات انجراف مبيد الحشائش لمسافة طويلة وجد أنه يرجع للرش الجوى تحت ظروف جوية متقلبة .

٤- ارتفـــاع حامل البشابير Bsoom height : يجب أن يكون كل شيء متساوى وكلما كان حامل البشابير أعلى من السطح المستهدف كلما زادت فرصة حدوث الانجراف .

٥- حجم المكان Scale : كلما كانت المساحة المراد معاملتها كبيرة وكلما أسرعت عملية المعاملة كلما زادت فرص حدوث الانجراف .



شـــكل (١-١٩) : رســـم يوضـــح انتشار الدخان تحت ظروف الحرارة المتقلبة للهواء واصطياد الـــدخان تحت الظروف الجوية المتقلبة . يوضح الرسم كيف أن القطرات الدقيقة لمحلـــول رش المبيد يتم اصطيادها تحت الظروف المنقلبة . الخطوط المستقيمة توضح الحرارة فى الهواء .

مـــن المحتمل أن يحدث الانجراف مع جميع المبيدات ولكنه يمثل خطورة كبيرة جداً مع مبيدات الحشائش لأن الأعراض التى تحدث من الأضرار على النباتات الحساسة تكون مـــرئية وتعتبر شاهد على الانجراف . يمكن اكتشاف انجراف المبيدات الفطرية والحشرية

بطرق تحليل خاصة . مبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسى (مثل ٤,٢ – د) والجليفوسات وغيرها معروف عنها أنها تسبب مشاكل من الانجراف . الانجراف بواسطة مبيدات الحشائش فى بعض الحالات تسبب تلف كبير للمحاصيل المجاورة والحل الوحيد لهذه المشكلة تقييد الاستخدام أو حتى منعه وإيقافه تماما تحت بعض الظروف .

سلوك المبيد فى التربة

العديد من المبيدات تستخدم عن قصد ومباشرة على الأرض والكثير من المبيدات التى تستخدم على المجموع الخضرى تصل حتما إلى الارض . نشاط وفاعلية المبيدات التى تستخدم فى التربة وسلوك جميع المبيدات فى البيئة تعتمد لدرجة كبيرة على الظاهرة أو الظواهر التى تحدث فى التربة .

ظاهرة الادمصاص / الانفراد Adsorption / Desorption phenomena

الكيميائيات المذابة تتراكم عند السطوح البينية بين وسطين غير متشابهين (مثل سائل وغاز ، سائل وصلب) بسبب العلاقات الخاصة بين الشحنات الجزيئية عند هذه السطوح المبينة . أنواع قوى الجذب تختلف من روابط أيونية قوية (الشحنة الموجبة على المبيد العشبى باراكوات التى تتفاعل مع الشحنات السالبة على جسيمات التربة) وحتى الروابط الايدروجينية والتأثيرات الالكتروستاتيكية مثل قوى فاندرفالس . جزيئات المبيد قد يتم اصطيادها كذلك طبيعيا فى التركيب الشبكى للطين . فيما عدا الارتباط الأيونى فإن الجذب يكون ظاهرة عكسية Reversible يعتمد على الطبيعة الكيميائية للجزيئات المشتركة فى العملية وتركيزها . الدرجة التى يحدث عندها الادمصاص تعتمد على عوامل تغير من القدرة الادمصاصية للتربة . العوامل الرئيسية يمثلها النسبة المئوية لمحتوى الطين والمادة العضوية .

ظاهرة الادمصاص تجعل المبيدات فى التربة تنجذب للسطوح البينية بين التربة / ماء التربة . هذا يؤدى إلى تأثيرين مهمين عن كيفية استخدام المبيد محل الاعتبار :

- تيسر المبيد Pesticide availability : عندما يدمص المبيد على التربة يقل تيسره لإحداث التأثير الفعال ضد الأفة المستهدفة . النتيجة تتمثل فى خفض النشاط ومن ثم تنقص الفاعلية . المبيدات التى تدمص بشدة مثل الباراكوات لا يكون لها نشاط فى التربة ومن ثم لا تستخدم كمبيدات تربة . مع العديد من المبيدات التى تستخدم على التربة (خاصة مبيدات الحشائش) يجب ضبط المعدل اعتمادا على سعة الادمصاص للتربة . الأراضى الطميية على سبيل المثال تتطلب معدلات استخدام عالية عما هو الحال مع الأراضى الرملية . العديد من مبيدات التربة لا تستخدم فى الأراضى الطينية بسبب محتواها العالى من المادة العضوية وسعة الادمصاص العالية . المعلومات عن ضبط المعدل

وعلاقــته بنوع التربة موضح فى البطاقة الاسترشادية الخاصة الموضحة فى الشكل (١-٢٠) .

• التســرب Leaching : عندما يصل المبيد للتربة فإنه يتراكم تقليديا فيما بين الســطوح بــين جســيمات التــربة – ماء التربة . يقال عن المبيد أنه مرتبط Bound علـى التــربة . عندما يتحرك المبيد – الماء الحر خلال التربة فإن المبــيد المــرتبط يتحــرر أو ينفرد من مواقع الادمصاص ويذوب فى الماء. المبــيدات المدمصة بشدة قد تختلط طبيعيا فى التربة ولا تتحرك خلال بروفيل التــربة مــع المــاء (مثل الترايفلورالين) . حركة المبيد فى بروفيل التربة ضرورية لتحقيق الفاعلية إما من خلال التنافس مع الآفة أو للسماح بامتصاص المبيد بواسطة جذور النباتات .

Preemergence: Apply to the soil surface at planting (behind the planter) or after planting, but before weeds or crop emerge.

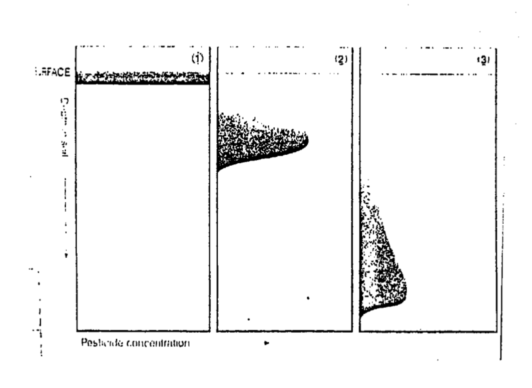
Table 3: Bicep II – Preplant Surface, Preplant Incorporated, or Preemergence – Corn.

Soil Texture	Broadcast Rate Per Acre	
	Less Than 3% Organic Matter	**3% Organic Matter or Greater**
COARSE Sand, loamy sand, sandy loam	1.5 qts.	1.8 qts.
MEDIUM Loam, silt loam, silt	1.8 qts.	2.4 qts.
FINE Sandy clay loam, silty clay loam, clay loam, sandy clay, silty clay, clay	2.4 qts.	A. 2.4 qts. B. 2.4-3.0 qts.*
Muck or peat soils (more than 20% organic matter)	**DO NOT USE**	

*For cocklebur, yellow nutsedge, and velvetleaf control on fine-textured soils above 3% organic matter: Apply 3.0 qts. Of Bicep II per acre.
A. Do not exceed this rate on highly erodible land with less than 30% plant residue cover. Control of certain weeds may be reduced and a tank mix partner or an application of a postemergence herbicide may be needed.
B. Use this rate for all other applications.

شكل (١-٢٠) : جزء من البطاقة الاسترشادية لمبيد الحشائش الذى يستخدم للتربة يوضح تحوير معدل الاستخدام وعلاقته بنوع التربة . المصدر : Robert Norris

المبيدات ضعيفة الادمصاص تتحرر من جسيمات التربة وتتحرك من بروفيل التربة مـــع المــــاء (الشكل ١-٢١) . زيادة كميات مياه الرى تحرك المبيد لأعمق فى بروفيل التــربة . المبيدات المشحونة بشحنات سالبة هى الأكثر قابلية للتسرب حيث أنها تتنافر من جســيمات التربة التى هى أيضا مشحونة سالبيا . ميل المركب الكيميائى على التسرب قد تـــؤدى لوضع قيود على البطاقة الاسترشادية عن كيفية استخدام هذه المبيدات فى التربة . التســـرب يؤدى إلى اتساخ الماء الأرض بالمبيدات ومن ثم يخلق اهتمامات بيئية . الدرجة التـــى يحدث عندها التسرب تعتمد على أربعة خصائص متداخلة تمثل ظاهرة الادمصاص أكثرها أهمية .



شكل (١-٢١) : رسم توضيحى عن حركة المبيد فى بروفيل التربة بواسطة التسرب (1) توضح تركيز المبيد عند السطح قبل سقوط المطر أو الرى ، (2) توضح موضع المبيد فـــى بروفيل التربة بعد سقوط كمية متوسطة من المطر أو الرى المتوسط ، (3) توضح موضع المبيد فى التربة بعد سقوط كميات كبيرة من المطر أو الرى .

١- ظاهـــرة الادمصاص تحديد كم من المبيد يرتبط بشدة على جسيمات التربة وهو العامــل المتفـــرد الأكثر أهمية فى تحديد شمولية التسرب . ظاهرة الادمصاص تنظم بواسطة العوامل التالية :

١-١- علاقات التركيب الكيميائى : العوامل مثل الشحنة الأيونية ، وجود ذرات الايدروجـــين والتأثيرات الكهربية المغناطيسية للروابط بين الذرات وكلها هامـــة . التنبؤ بالادمصاص الذى يبنى على كيمياء المركب لا يتسم بالدقة الشديدة .

١-٢- مكونات التربة : كمية الطين والمادة العضوية الموجودة فى التربة تعتبر محـــددات أولية للادمصاص . ادمصاص المبيد يكون قوى فى الأراضى ذات المحتوى العالى من الطين أو المادة العضوية بينما يكون ضعيف فى الأراضـــى الرملية ذات المحتوى المنخفض من المادة العضوية . تسرب المبـــيد تحـــدث بســـرعة أكبـــر فى الأراضى الرملية عما هو الحال مع الأراضى الطينية .

٢- حجـــم الماء : مع نوع معين من التربة والمبيد فإنه كلما كبرت كمية الماء التى تمر خلال عمود التربة كلما زادت درجة التسرب (الشكل ١-٢١) .

٣- الذوبانـــية فى الماء : داخل قسم ما من الكيميائيات فإن زيادة الذوبانية فى الماء تـــؤدى إلـــى زيـــادة التسرب بين أقسام الكيميائيات فإن العلاقات بين التركيب الكيميائى والفاعلية فى العادة أكثر أهمية عن الذوبانية فى الماء .

٤- الثـــبات Persistence : كلمـــا طال ثبات المبيد فى البيئة دون أن ينهار كلما كانت فرص حدوث التسرب أكبر .

الثبات فى التربة Persistence in the soil

تنهار المبيدات وتتكسر فى التربة كيميائيا بواسطة النشاط التمثيلى للكائنات الدقيقة . معـــدل الانهـــيار يتفاوت تبعاً لنوع المبيد والظروف البيئية . بسبب أن النشاط الميكروبى ضـــرورى فـــى تحـــويل وتكسير المبيدات فى التربة فإن العوامل التى تؤثر على النشاط الميكروبـــى تلعـــب دورا رئيســـيا فى تحديد ثبات المبيدات فى التربة. العوامل التى تنظم تكسير المبيد بواسطة الميكروبات ومن ثم فإن الثبات يتضمن النواحى التالية :

١- التـــركيب الكيميائـــى : التركيب الكيميائى لجزىء المبيد يحدد التفاعل الكيميائى الشـــامل أو الهجـــوم الميكروبى . لا يوجد تعميم حول التراكيب الأكثر أو الأقل ثباتا .

٢- درجـــة حرارة التربة : الحرارة تنظم نشاط الكائنات الدقيقة وكذلك على تكسير المبيد . المبيدات تكون أكثر ثباتا تحت الظروف الباردة والدافئة بسبب أن النشاط الميكروبـــى يكون منخفض فى الجو البارد. تكسير المبيد خلال أشهر الشتاء فى الغالب تكون بطىء أو لا يحدث .

٣- مســـتوى رطوبة التربة : رطوبة التربة تنظم كذلك النشاط الميكروبى . التكسير يكون بطىء والثبات يزداد فى التربة الجافة بسبب انخفاض النشاط الميكروبى . تكســـير المبـــيد يحدث أسرع فى الأراضى الدافئة والرطبة . الأراضى الطمية المغمـــورة بالمـــاء تمـــيل نحـــو اللا هوائية وهى الظروف التى تطيل من بقاء مـــركبات بعـــض المبيدات (مثل المبيدات الكلورينية العضوية مثل الددت) أو تـــزيد انهـــيار بعـــض المبـــيدات (مـــثل مبـــيدات الحشـــائش من مجموعة الدانيتروأنيلين) .

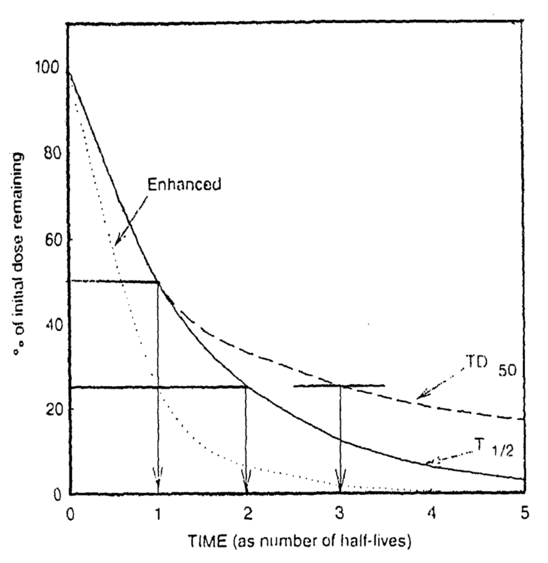
٤- المادة العضوية فى التربة : هذه المادة العضوية الموجودة فى التربة تعمل كغذاء للكائـــنات الحية الميكروبية ومن ثم فإن الأراضى الغنية بالمادة العضوية تعضد مجامـــيع الميكروبات . ثبات المبيدات يكون أطول فى الأراضى ذات المحتوى المـــنخفض مـــن المادة العضوية لأن هذه الأراضى تعضد المجاميع الميكروبية المنخفضة .

٥- درجـــة الادمصـــاص : المبيد الذى يدمص بشدة على غرويات التربة لا يكون ميســـرا للانهـــيار الميكروبى (مثل مبيد الباراكوات) وهذه المبيدات تبقى ثابتة طويلاً فى التربة .

٦- العمـــق فـــى التـــربة : الطبقات العليا من التربة فيها أكبر نشاط ميكروبى بينما الطـــبقات الأعمـــق تكون ذات نشاط قليل من الميكروبات . لذلك فإن المبيدات تكون أكثر ثباتا فى الأرض .

أفضـــل طريقة للتقدير الكمى للثبات تتمثل فى تحديد الوقت المطلوب لتكسير ٥٠% مـــن المـــادة المســـتخدمة . يطلق على هذه القيمة نصف فترة الحياة Half life أو T½ (الشـــكل ١-٢٢ – الخط الصلب) مع الظاهرة الطبيعية النقية . الكمية المتبقية من المبيد يمكـــن أن يعبر عنها بالنسبة لعدد نصف فترات الحياة التى استخدمت فبعد أربعة أنصاف حياة تكون الكمية الباقية من المركب الكيميائى تساوى ١/١٦ من الكمية التى استخدمت فى الـــبداية . مع المبيدات فإن مفهوم الوقت لاختفاء ٥٠% أو DT_{50} (الشكل ١-٢ – الخط المـــنقط) قـــد يكون أكثر فائدة من T½ بينما الشكل النظرى تكون DT_{50} للفقد النصفى الثانـــى يكـــون الضعف عن T½ المتنبأ بها. الوقت النصفى للاختفاء DT_{50} يتفاوت من دقائق مع بعض المبيدات إلى شهور وحتى سنوات فى بعض الحالات . نصف فترة الحياة

للمـــركب الكيميائى ليست قيمة ثابتة ولكنها تتفاوت فى مدى عريض اعتمادا على العوامل الستة السابقة .

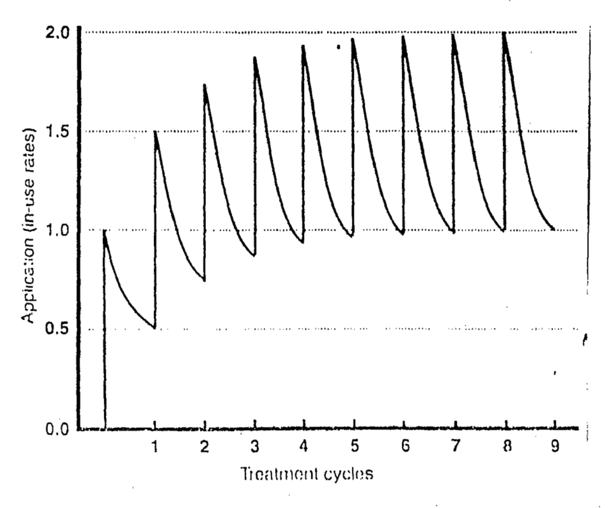


شـــكل (١-٢٢) : رسم يوضح الانهيار النظرى للمبيد وعلاقته بالوقت يوضح مفهوم نصف فترة الحـــياة (T½) مـــع (الخط المنقط) أو بدون (الخط المستمر) تحفيز للتكسير والوقت اللازم لاختفاء ٥٠% من كمية المبيد (DT_{50}) (الخط المنقط) .

العديـــد مـــن المبـــيدات توضح أو تظهر فعليا ما أتفق عليه الانهيار متعدد المراحل Multiphasic degradation . هـــذا يعنى أن الانهيار الابتدائى يكون سريع جدا يتبعه معـــدلات منخفضة من الانهيار . الأسباب التى جعلت من هذه المنحنيات ثنائية أو متعددة المراحل معقدة ليست مفهومة جيدا . من التفسيرات الممكنة أن التربة تحتوى على مكونات مخـــتلفة ومن ثم يكون فيها معدلات مختلفة من الادمصاص والانفراد . مع الوقت تتحرك

معظـــم المبـــيدات إلى المكون حيث يكون معدل الانفراد أكثر بطئا ومن ثم يكون المركب الكيميائى أقل تيسرا للانهيار و التسرب .

أظهـــر استخدام مفهوم نصف فترة الحياة أن أقصى تراكم للمبيد فى التربة يمكن أن يكون مرتان مثل معدل الاستخدام إذا تم تكرار التطبيق عند أو بعد الوقت المطلوب لتحقيق نصف فترة الحياة T½ (الشكل ١-٢٣) . عندما يستخدم المركب على فترات أقصر من نصف الحياة الأولى T½ (DT_{50}) فإن المبيد يتراكم فى التربة لمستويات أعلى من ضعف معـــدل الاستخدام . لا توجد أية مبيدات زراعية تستخدم فى الوقت الراهن بتكرارية أكبر مـــن DT_{50} إذا ما تم إتباع تعليمات البطاقة الاسترشادية فيما عدا مبيد الحشائش باراكوات الذى يرتبط بشدة على الأرض ومن ثم لا يكون متاحا للانهيار الميكروبى .



شـــكل (١-٢٣) : رســـم يوضح التراكم النظرى للمبيد في التربة بعد تكرار الاستخدام عند وقت تحقيق اختفاء ٥٠% من الكمية المستخدمة .

الجـــدول (١-٣) يحـــتوى علـــى قائمة مختارة من المبيدات توضح المدى المتفاوت والممكـــن من فترات نصف الحياة التى توجد بين المبيدات . معظم المبيدات الموجودة فى الوقت الراهن لها نصف فترات حياة تتراوح من يوم أو يومان وحتى شهور قليلة . سوف نناقش فيما بعد ثبات المبيدات فى البيئة على مستوى النظام البيئى .

جـــدول (١-٣) : أمـــثلة عـــن نصف فترات الحياة T½ ونصف فترات الاختفاء DT_{50} للمبيدات فى التربة وثباتها النسبى .

TABLE-3: Examples of Typical Pesticide Half-life and DT_{50} Times in Soil and Their Relative Persistence.

Pesticide	Use type	Representative $T_{1/2}$[1]	DT_{50} (days)[2]	Persistence level
DDT	Insecticides	2 to 15 years	12.419	Highly persistent
Paraquat	Herbicide	1.5 to 13 years	500	Highly persistent
Benomyl	Fungicide	3 months to 1 year	220	Persistent
Picloram	Herbicide	3 months to 1 year	168.5	Persistent
Atrazine	Herbicide	3 to 6 months	81.4	Persistent
Chlorothalonil	Fungicide	1 to 3 months	49.5	Moderately persistent
Metolachlor	Herbicide	2 to 8 weeks	35.9	Moderately persistent
Abamectin	Insecticide	2 to 8 weeks		Moderately persistent
Terbufos	Insecticide	2 to 4 weeks	12.2	Moderately persistent
2,4-D	Herbicide	Approx. 7 days	11.7	Low persistence
Metam sodium	Soil fumigant	1 to 7 days	5.0	Low persistence
Captan	Fungicide	1 to 5 days	3.0	Low persistence
Malathion	Insecticide	1 or 2 (to 5) days	1.0	Low persistence

[1]The half-life values are average predicted ranges under conditions favorable for breakdown; adverse conditions can substantially increase these times. All information obtained from the ExToxNet website (2000).

[2]Dt_{50} values from Gustafson (1993).

القيود الخاصة بمخلفات المبيدات فى المحصول التالى Plant – back restrictions

المبـــيدات الثابـــتة يمكن أن تظل فى التربة لفترة طويلة كافية لإيجاد مخلفات كبيرة مؤثرة عند زراعة المحصول التالى . المبيد المتبقى يسبب مشكلتان مختلفتان تؤدى إلى ما يعـــرف بقـــيود المحصـــول التالـــى فيما يتعلق بطول الفترة بين استخدام المبيد وزراعة المحصول التالى .

١- السمية النباتية على المحصول Phytotoxicity to the crop : الثبات مشكلة مع العديد من مبيدات الحشائش لأن المخلفات تعتبر أنواع المحاصيل التى يمكن

أن تزرع وتنمو فى الدورة . تحمل المحصول لمخلفات مبيد الحشائش تعتبر أحد الأسباب التى تفند لماذا لا تستخدم معظم مبيدات الحشائش فى نظم الإنتاج المكثف للخضراوات ولماذا يحبب تجنب استخدامها فى أفنية حدائق الخضر. العديد من مبيدات الحشائش تتعرض لنظام قيود المحصول التالى بناء على مخلفات المبيد وفيما يلى مثالان :

١-١- لا يستخدم البيكلورام فى الأراضى المزروعة لأنها تقتل أو تتلف معظم المحاصيل عريضة الأوراق التى تزرع خلال ٢ - ٣ سنوات بعد التطبيق . استخدام البيكلورام مقيد للاستخدام فى المراعى وفى المناطق غير المزروعة بسبب قيود المحصول التالى .

١-٢- الاترازين من أكثر المبيدات ذات الاستخدام الواسع ولكن وجوده فى التربة يحدد الدورة بعد الذرة أو السورجم بمدة ٨ أشهر بعد التطبيق . هذه لا تمثل محدودية فى المناطق التى يشيع فيها استمرار الزراعة الوحيدة النوع Monocultures مثل ذرة بعد ذرة ولكنها ذات محدودية كبيرة حيث تجرى زراعة البرسيم والطماطم وبنجر السكر والفاصوليا فى دورة مع الذرة .

٢- مخلفات المبيد فى محاصيل الدورة Pesticide residues in rotation crops
عندما يبقى المبيد فى التربة بعد الاستخدام لمحصول ما فإن المحصول التالى فى الدورة قد يمتص المركب . إذا لم يكن المبيد مسجل على محصول الدورة فإن أى مخلفات من المبيد تكون غير شرعية ومن ثم يكون مطلوب إتلاف وتحطيم المحصول . لتفادى إمكانية تواجد المخلفات غير الشرعية يكون مطلوباً إتباع نظام القيود للمحصول التالى بما يضمن انهيار وتكسير المبيد قبل زراعة المحصول التالى فى الدورة. قيود المحصول التالى وبسبب خطورة تواجد مخلفات المبيد تنطبق على أى مبيد قد يستخدم متأخراً فى دورة إنتاج المحصول ولكنها أكثر تكرارية مع المبيدات الحشرية والفطرية بسبب أنها تستخدم فى الغالب بالقرب من الحصاد .

قيود المحصول التالى توضح بشكل خاص على البطاقة الاسترشادية للمبيد كما أن هذه القيود يجب أن تتبع .

الأراضى المشكلة Problem soils

تكرار استخدام المبيد فى التربة قد يؤدى إلى خفض كفاءة المبيد مع الوقت لأن الكائنات الدقيقة القادرة على انهيار المبيد يحدث لها انتخاب من خلال تكرار المعاملات .

زيـادة كـثافة مجامـيع هـذه الميكروبات تؤدى إلى تحفيز وزيادة معدل انهيار المبيد . الأراضى التى فيها انهيار محفز يطلق عليها الأراضى المشكلة . الأمثلة تضمن الآتى :

١- المبـيدات العشبية من مجموعة الفينوكسى تتكسر فى الأراضى بسرعة أكبر إذا كانت مبيدات الفينوكسى مستخدمة قبلاً . لقد عرفت هذه الحقيقة فى بداية ١٩٦٠ وكانت أول مثال لهذه الظاهرة .

٢- تكـرار اسـتخدام المبـيدات الحشرية الكارباماتية ومبيدات الحشائش تؤدى إلى خفض الفاعلية بسبب تكرار الاستخدام خاصة فى مناطق حزام الذرة فى أمريكا . لقـد أدى هـذا التكرار إلى فقد كامل للفاعلية فى الحالات الخطيرة . من أحد الاقتـرابات لحل هذه المشكلة يتمثل فى إضافة مركبات لمستحضر المبيد يوقف فعل الإنزيمات المشتركة فى انهيار المبيد .

التداخلات بين المبيدات

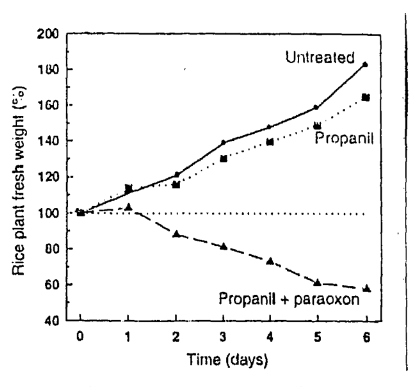
فى الغالب وتكراراً يستخدم أكثر من مبيد واحد على المحصول . قد تستخدم المبيدات فـى أوقـات مخـتلفة أو فى تزامن . فى الحالة الأخيرة يبدو من المعقول خلط المبيدين واسـتخدامهما معـاً ولكن هذا قد لا يكون من الأمور المناسبة . يمكن أن تحدث تداخلات غير متوقعة بين الكيميائيات من نفس الأقسام أو من أقسام مختلفة عندما تخلط والتداخلات يمكـن أن تـنقص من كفاءة المبيد أو تحدث تأثيرات ضارة على المحصول . كمثال فإن الـتداخلات يمكـن أن تحدث بين مبيدين حشائش ومبيدين حشريين أو مبيد حشائش ومبيد حشرى .

عدم التوافق الخلطى للمستحضر Formulation incompatibility

فـى بعـض الأحيان يكون من الضرورى خلط المبيدات من المستحضرات المختلفة ولو أن مخاليط بعض مستحضرات المبيد فى تنك الرش قد تؤدى إلى تفاعلات سالبة . من المشـاكل التقليدية إنتاج راسب الذى يعمل مثل الحمأة والتى تؤدى إلى انسداد الرشاشة . مـن القـواعد العامـة للتوافق الخلطى أنه إذا أريد خلط مبيدين أحدهما مجهز فى صورة مسـحوق قابل للبلل والآخر مركز قابل للاستحلاب فإنه يتم خلط المسحوق أولاً مع الماء ثـم يضاف مستحضر المركب القابل للاستحلاب . الخلط فى المسحوق ثانيا يسبب تعجن الخليط والترسيب لأن الزيت فى المستحلب سوف يغلف جسيمات المسحوق ويجعله يندمج . تـوجد قاعـدتان إضافيتان لخلط المبيدات . القاعدة الأكثر أهمية تتمثل فى أن المبيدات يجب ألا تخلط إذا كانت البطاقة الاستدلالية تحذر من الخلط . إذا لم يكن هناك تحذير على الـبطاقة عـن الـتوافق بـين المخاليط يكون من الحكمة خلط كمية صغيرة من المبيدين وملاحظة التداخل أو التفاعل فيما بينهما .

تغيير تحمل المحصول Altered crop tolerance

مخاليط المبيدات قد تغير من فاعلية ونشاط واحد أو كلا المبيدين على الكائنات المستهدفة أو غير المستهدفة مما يمثل مشكلة . من أمثلة هذا النوع من التداخل فقد تحمل المحصول لبعض مبيدات الحشائش عندما تخلط مع المبيدات الحشرية . الأرز فى العادة يتحمل مبيد الحشائش بروبانيل ولكن في وجود المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية يفقد هذا التحمل حيث يعمل مبيد الحشائش على قتل نباتات الأرز (الشكل ١-٢٤) . هذا يحدث إذا تم خلط مبيد الحشائش مع مبيد الحشرات فى خزان الرش أو إذا حدث رش كل مبيد لوحده على النبات فى نفس التوقيت . يحدث نفس الفقد فى الاختيارية فى الذرة عندما تستخدم بعض مبيدات الحشائش من مجموعة السلفونيل يوريا مع المبيد الحشرى تربوفوس وفى فول الصويا عندما تستخدم بعض المبيدات الحشرية مع مبيد ميتروبوزين المستخدم على فول الصويا . نفس القواعد التى ذكرت أعلاه عن عدم التوافق الكيميائى تنطبق كذلك على هذا النوع من التداخلات .



شكل (١-٢٤) : رسم يوضح تأثير مبيد الحشائش بروبانيل على الأرز فى غياب المبيد الحشرى الفوسفورى العضوى باراأوكسون (Matsanake ، ١٩٦٨) .

تغيير الفاعلية Alteration of efficacy

مخاليط المبيدات يمكن أن تغير كفاءة واحد أو كلا المركبين على أنواع الآفات المستهدفة . زيادة الفاعلية مطلوب ومفيد ولكن نقص الفاعلية يخلق مشكلة . فى الحالات المعروفة حيث يحدث فيها تضاد فى الفاعلية فإن البطاقات الاستدلالية للمبيد لابد وأن تشير إلى عدم الخلط .

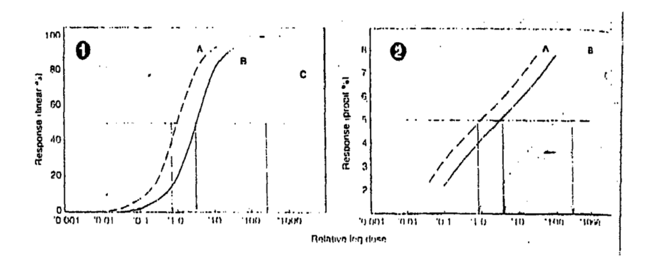
سمية المبيدات Toxicity of pesticides

المبيد بالتعريف عبارة عن مركب كيميائى يقتل أو يحدث ضرر على الآفة . هذا يعنى أن جميع المبيدات سامة حتى الحد الأدنى على الآفة المستهدفة . المبيدات يمكن أن تكون سامة كذلك على الأنواع غير المستهدفة بما فيها القائمين على استخدام والتعامل مع المبيدات وكذلك المشتغلون فى المزارع . دراسة فعل الكيميائيات السامة يعرف بعلم دراسة السموم Toxicology وسوف نتناول فيما بعد الأساسيات المرتبطة بعلم التوكسيكولوجى .

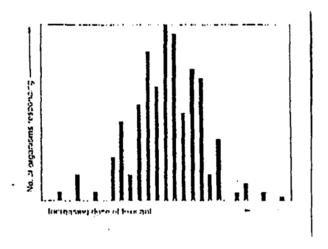
العلاقة بين الجرعة والاستجابة Dose / Response relationship

الجرعة Dose تجعل من السم Poison حالة معروفة جيداً وهى تعنى أن تركيز السم وفترة التعرض للسم تحددان التأثير على الكائن الحى . من أمثلة الكيميائيات السامة التى يتعامل مع البشر على أساس روتينى الكحول وملح المائدة والكافيين والاسبرين والجازولين . عند الجرعات العالية فإن جميع هذه الكيميائيات تكون سامة وتحدث القتل بينما عند الجرعات المتوسطة المناسبة تكون مفيدة وعند الجرعات الواطية بما فيه الكفاية لا تحدث أية تأثيرات سامة محسوسة .

زيادة الجرعة تؤدى إلى زيادة التأثير (الشكل ١-٢٥) . عندما يتعرض مجموع من كائنات الاختبار للمادة السامة فإن قليل من الأفراد تستجيب للجرعات الواطية ومعظم الأفراد تستجيب للجرعة المتوسطة وقليل من الأفراد تتطلب جرعة عالية نسبياً حتى تتأثر (الشكل ١-٢٦) . عندما تميل الاستجابة الموجودة فى هذا الشكل كأعداد تراكمية للأفراد التى تأثرت ينتج نظام استجابة شبه منحرف Sigmoid . الاستجابة شبه المنحرف تبدأ مع المستوى المنخفض من الفاعلية والتى تزداد بسرعة مع زيادة الجرعة وقبل أن تقترب من الحد الأقصى (الشكل ١-٢٥) . الجرعة الأوطى الأقل التى عندها يمكن تمييز أو إدراك التأثير يطلق عليها مستوى التأثير غير الملاحظ No observable effect level (NOEL) .



شكل (١-٢٥) : رسم يوضح منحنيات العلاقة النظرية بين الجرعة والاستجابة . A B , C يمثل استجابة الأنواع المختلفة من كائنات الاختبار أو الطرز الحيوية لسم منفرد أو لكائن اختبار منفرد لثلاثة سموم مختلفة . الرسم (1) تم تمثيله باستخدام تدريج خطى y – axis ، الرسم (2) تم تمثيله باستخدام تدريج البروبيت y – axis . لاحظ أن الرسمين استخدما تدريج لوغاريتمى x – axis .



شكل (١-٢٦) : مثال نظرى نسبة مجموع كائنات الاختبار استجابة لزيادة جرعات السم

رؤية العلاقة بين الجرعة والاستجابة لم تقبل عالميا (Calabrese and Baldwin , 1999) والاستجابات الأخرى للتوكسين ممكنة . الظاهرة التى يطلق عليها Hormesis توجد مع العديد من الكيميائيات بما فيها المبيدات حيث أنها بدلا من إحداث الفعل كتوكسين فإن المركب الكيميائى يحفز النمو عندما يستخدم بجرعات واطية جدا . الاستخدام العملى لتأثير الجرعات الواطية من المبيدات تتطلب إعادة تقييم مفهوم NOEL واستخدام NOEL فى تحليل خطر مخلفات المبيدات .

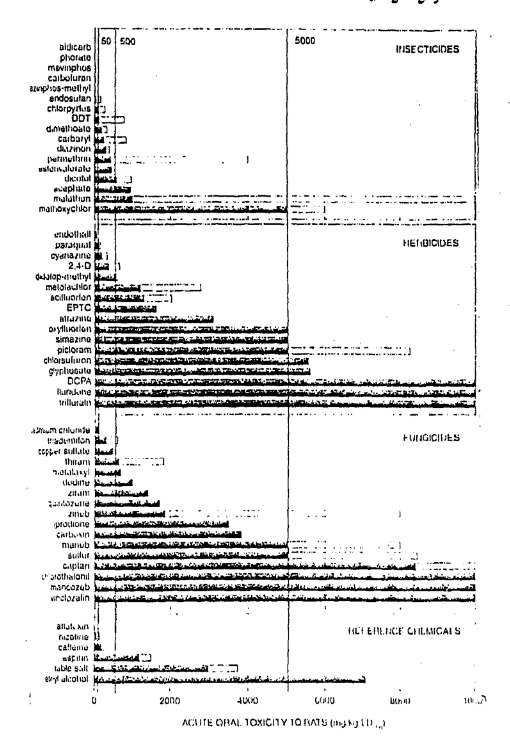
السمية الحادة Acute toxicity

سمية المركبات الكيميائية بما فيها المبيدات تقدر بواسطة الاختبارات على الحيوانات . جميع البيانات على الإنسان تستقرأ بشكل غير مباشر من الاختبارات على الحيوانات أو من خلال الرؤية التى يتحصل عليها عندما يتعرض الناس للتعرض العرضى غير المقصود . السمية التى تحدد من خلال الاختبارات الحيوانية تتفاوت بين الكائنات الحية ذات الأحجام والأنواع المختلفة وحتى الجنس Gender . بسبب أن الحيوانات المختلفة ذات أحجام جسم مختلفة فإن السمية يعبر عنها فى العادة كوحدات السم لكل وحدة من وزن الجسم (مثل مللجم / كجم) . بيانات السمية الحادة يعبر عنها بالنسبة لطريقة التعرض للتوكسين عن طريق التناول أو الاستنشاق أو الامتصاص خلال الجلد أو الأعين .

الجرعة النصفية القاتلة LD_{50}

الجرعة القاتلة لـ ٥٠% من حيوانات التجارب Lethal dose 50% عبارة عن جرعة فردية تقتل ٥٠% من الكائن الحى فى مجموع الاختبار عندما يتم تناول السم .

أمثلة لقيم LD_{50} فى الجرذان للكيميائيات التابعة للأقسام المختلفة موضحة فى الشكل (٧-٢٧) . قيم LD_{50} للعديد من الكيميائيات المنزلية موجودة كمرجعية . هذه تقدم مقارنة السمية النسبية لأقسام المبيدات المختلفة . المبيدات الحشرية والنيماتودية تستهدف الأفات الحيوانية ومن ثم تكون أكثر سمية على الحيوانات عن المبيدات الفطرية والعشبية التى تستهدف فى الغالب النظم الفسيولوجية والبيوكيميائية والتى لا توجد فى الحيوانات . البيانات الموجودة فى الشكل (٧-٢٧) مأخوذة من الاختبارات التى تستخدم المركب الكيميائى الأصلى ومستحضرات التطبيق يمكن أن يتم المناورة فيها لخفض سمية المنتج التجارى بالمقارنة بالمركب الكيميائى الأصلى . البيانات الموجودة مأخوذة من التقديرات التجريبية على ذكور الجرذان حيث أنها الحيوانات الشائع استخدامها فى الاختبارات . حتى إناث الجرذان قد لا يحدث معها نفس الاستجابة بالضبط . حيوانات الاختبار الأخرى تشمل الفئران والأرانب وكلاب الصيد " البيجل " والأسماك والطيور (السلوى) وجميعها ذات حساسية مختلفة للمبيدات والجرعات . كل تقديرات السمية على الإنسان تبنى على الاستقراء من هذه الكائنات الحية المستخدمة فى الاختبارات .



شكل (١-٢٧) : رسم يوضح قيم LD_{50} أو الجرعة الفردية المقارنة في التوكسيكولوجي لأمثلة من المبيدات الحشرية والعشبية والفطرية المختارة على ذكور الجرذان . القيم للمبيدات المنزلية الشائعة وضعت كمرجعيات . الأفلاتوكسينات نواتج ثانوية طبيعية تنتج من تحلل الفطريات وهو توجد عالميا في الفول السوداني . معظم المنتجات ذات قيم LD_{50} ١٠,٠٠٠ مللجم / كجم سجلت فعليا أعلى من ١٠٠٠٠ مللجم / كجم . الأعمدة المفتوحة تمثل مستحضرات خاصة .

التركيز النصفى القاتل LC_{50}

عندما يكون طريق التعرض للمادة السامة فى الهواء أو الماء يعبر عن السمية الحادة على أساس التركيز ودوام التعرض وليس بالميللجرام لكل وحدة من وزن الجسم . هذا هو التركيز القاتل Lethal concentration (LC) لقتل ٥٠% من مجموع كائن الاختبار . كمثال فإن LC_{50} قد تساوى ١٥ جزء فى المليون (يعبر عنها كذلك ١٥ مللجم / لتر) لمدة ١٢ ساعة .

الاختيارية Selectivity

الاختيارية التى تبنى على أساس مقاييس الكيمياء الحيوية تفسر على المستوى الفسيولوجى . الاختلافات فى كمية السم المطلوبة لإنتاج تفاعل قاتل تختلف بين الأنواع وطرز الكائنات الحية . فى الشكل (٧-٢٥) فإن الاختيارية بين النوع A , B أقل مرتبة مما هو الحال مع كمية السم بينما الاختيارية بين A , C أعلى رتبتان من القيمة (كل الأسهم الرأسية الموضحة فى الشكل ٧ – ٢٥) .

السمية المزمنة Chronic toxicity

لفهم تأثيرات المبيدات على الكائنات الحية يكون من الضرورى دراسة وتحديد التأثيرات من جراء التعرض طويل المدى للمادة السامة مع جرعات لا تحدث قتل فورى للكائن الحى . يشار إلى هذه الدراسات بالدراسات طويلة المدى Long – term أو المزمنة Chronic . تتابع التعرض المزمن للسموم يؤدى إلى استجابات مختلفة فى الكائنات الحية المعرضة . الاستجابات الفسيولوجية التالية تقيم تقليدياً مع المبيدات :

١- السرطانية Carcinogenesis : إنتاج أو زيادة تكرارية حدوث السرطان فى كائنات الاختبار بالنسبة للتعرض للمادة السامة . هذه تتطلب دراسات تغذية طوال فترة الحياة أو دراسات الاستنشاق على المدى الطويل .

٢- التشوهات الخلقية Teratogenesis : التغير فى تكرارية حدوث قصور المواليد بالنسبة للتعرض طويل المدى للسموم . هذا الاختبار يتطلب جيلين كحد أدنى من الكائنات الحية تحت الاختبار .

٣- الورمية Onco genicity : تقدير التغير فى تكرارية حدوث الأورام غير السرطانية بالنسبة للتعرض طويل المدى للسموم . هذه تتطلب تغذية طول فترة الحياة أو الاستنشاق طوال الحياة .

٤- خلل نظام الغدد الصماء Endocrine system disruption : تقييم مقدرة السم على إحداث خلل فى النظام الهورمونى للغدد الصماء فى الحيوانات تحت الاختبار .

فـــى الولايات المتحدة الأمريكية فإن اجراء اختبارات السمية المزمنة إجبارى لجميع المبـــيدات الجديـــدة تحت التطوير منذ تفعيل القانون الفيدرالى للمبيدات الحشرية والفطرية ومبيدات القوارض مع التقييم الاجبارى للخلل فى الغدد الصماء التى أضيفت عام ١٩٩٦ . المعلـــومات التوكســـيكولوجية التـــى طورت قبل هذا الوقت يجب أن تحدث وتطور تحت إشـــراف وكالـــة حماية البيئة الأمريكية EPA . الاختبارات التوكسيكولوجية على المدى الطـــويل تســـتغرق وقتا طويلاً وبتكاليف باهظة . توجد مناقشات مستمرة داخل المجتمع العلمـــى حـــول تعريف البروتوكولات التجريبية المناسبة والدقيقة لتقييم التأثيرات المزمنة والتى يمكن من نتائجها استقراء ما قد يحدث فى الإنسان .

أنواع التعرض Types of exposure

الكائنات الحية يمكن أن تتعرض للمبيدات من خلال عدد من المداخل تشمل :

١- التعـــرض عن طريق التناول أو الفم Ingestion or oral exposure : المبيد قد يبلع أو يؤكل . الاهتمام الأكبر ينصب على اتساخ الغذاء والشراب .

٢- التعرض عن طريق الاستنشاق Inhalation exposure : فى هذه الحالة يوجد المبـــيد فـــى الهـــواء ويتم استنشاقه فى الرئتين . الاهتمام الأساسى ينصب على عمـــال المـــزرعة والقائمـــين بالرش والناس الذين يعيشون بالقرب من الحقول المرشوشة والذين قد يستنشقوا الضباب أو الرذاذ أو المسحوق .

٣- التعـــرض الجلـــدى Dermal exposure : فى هذه الحالة يمتص المبيد خلال الجلـــد والـــذى يحـــدث بسرعة كبيرة جداً . يجب تجنب خلط المبيدات بالأيدى العارية لأن الامتصاص الجلدى للمبيد مثل الميثيل باراثيون (لا يستخدم الآن) قـــد يـــؤدى للمـــوت . علـــى نفـــس المنوال فإن المشى بالأرجل العارية خلال الـــزراعات المعاملة فى منتهى الخطورة . الامتصاص الجلدى يمكن أن يحدث كذلك من الملابس الملوثة .

٤- التعـــرض عن طريق العيون Ocular exposure : الملامسة المباشرة للمبيد علـــى الأعين تؤدى إلى الامتصاص السريع وتلف القرنية وفى الحالات الشديدة يســـبب العمـــى والموت . الامتصاص عن طريق العيون من انتشار المبيد على أهمية كبيرة للقائمين بالرش لأنهم يتداولون المبيدات المركزة .

الـــناس الذين يشتركون فى برامج الإدارة المتكاملة للآفات على دراية كاملة بأهمية طرق التعرض المختلفة التى تحقق مداخل لدخول المبيد فى الجسم . عمال المزرعة غير المدربـــين خاصـــة فى الدول النامية وكذلك العديد من أصحاب البيوت يتداولون المبيدات بطـــريقة غيـــر آمنة لأنهم لا يفهمون أن جميع المبيدات لها تأثيرات سامة وقد تمتص من خلال مداخل مختلفة .

الضرر Hazard

الضرر ليس هو السمية بعينها . المبيد قد يكون متناهى السمية ولكن إذا لم يكن هناك حاجـــة للتعرض لا يكون هناك ضرر . إذا لم يكن المركب شديد السمية فإن التعرض لن يتسبب عن أضرار كبيرة . بودرة التلك مثال جيد . الضرر وعلاقته بالمبيدات يعتمد على النواحى التالية :

١- السـمية الأصلية للمركب الكيميائى Inherent toxicity of the chemical :
هـذا الضـرر مشـكلة تعتمد على الجرعة وتحليل الخطر يفترض أن الضرر يتـناقص مـع نقص كمية المبيد . السيطرة المباشرة الوحيدة للسمية الأصلية أو ضرر المبيد تتمثل فى عدم استخدام المبيدات التى تعتبر شديدة السمية .

٢- التعرض Exposure : تقليل فرصة ودوام التعرض تقلل من الضرر . الناس المشـتركون فى خلط وتحميل المبيدات للاستخدام يكونوا تحت ضرر خطير من المبيدات لأنهم أكثر الناس تعرضاً للمبيد . العقلانية والقوانين الوضعية تحتم عدم وضـع المبيدات على الإطلاق فى أوانى الشرب كما أنه من الضرورى ارتداء القفازات والأقنعة والأحذية غير المنفذة للمبيد عند تداول مركزات المبيد . تقليل الضـرر هـو الهدف من طلب استخدام نظم التحميل المقفولة مع المبيدات من المـرتبة I . هـذه الوسـائل تستهدف تقلـيل الضرر عن طريق تقليل فرص التعرض .

فـى الـولايات المتحدة الأمريكية طورت وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA نظام لتصـنيف أضرار المبيدات تبعاً لأنواع بيانات السمية الحادة والتى نوقشت قبلاً . ملخص هـذه المعلوماتـية موضـحة فى الجدول (١-٤) . جميع المبيدات موضوعة فى مراتب عريضـة تحقـق سـهولة الفهم وتشير إلى الضرر النسبى للمركبات دون معرفة تفاصيل التوكسـيكولوجى أو السـمية الخاصة بها . مطلوب فقط دليل ضرر موجب واحد لوضع المبـيد فـى مـرتبة عالى الضرر . كمثال فإن المركب الكيميائى الأصلى ذات الجرعة النصـفية القاتلـة LD_{50} بـين ٥٠ وحتى ٥٠٠ مللجم / كجم (المرتبة D) المجهز مع المذيب الذى يحدث تآكل للعيون سوف توضع فى المرتبة I التى وضعتها EPA . مراتب المبـيدات فى أقسام الضرر فى غاية الأهمية بالنسبة لعمل البطاقة الاستدلالية ووضع قيود الاستخدام .

جـــدول (١-٤) : تصنيف مجاميع المبيد تبعا للسمية من قبل EPA عن طريق الفم والجلد والاستنشاق

TABLE-4: Oral, Dermal, and Inhalation Ratings of Pesticide Groups Ranked by EPA Toxicity Categories.

	EPA pesticide Categories			
	I	II	III	IV
Designation Signal word Lethal dose[1]	Highly hazardous Danger-Poison Few drops to 1 tsp	Moderately hazardous Warning 1 tsp to 1 oz	Slightly hazardous Caution 1 oz to 1 pt/lb	Relatively nonhazardous Caution Over 1 pt or 1 lb
Hazard indicators				
Oral LD_{50}	Up to and including 50 mg/kg	From 50 through 500 mg/kg	From 500 through 5.000 mg/kg	Greater than 5.000 mg/kg
Inhalation LD_{50}	Up to and including 0.2 mg/liter	From 0.2 through 2.0 mg/liter	From 2.0 through 20 mg/liter	Greater than 20 mg/liter
Dermal LD_{50}	Up to and including 200 mg/kg	From 200 through 2.000 mg/kg	From 2.000 through 2.000 mg/kg	Greater than 20.000 mg/kg
Eye effects	Corrosive; corneal opacity not reversible within 7 days	Corneal opacity reversible within 7 days: irritation persists for 7 days	No corneal opacity; irritation reversible within 7 days	No irritation
Skin effects	Corrosive	Severe irritation at 72 hours	Moderate irritation at 72 hours	Mild or slight irritation at 72 hours

[1]Estimated approximate range for a 155-lb person.

Residues المخلفات

بعد التطبيق يحدث انهيار لمخلفات المبيدات بنظام أسى مع الوقت (الشكل ١-٢٢) . يعــتمد معــدل الانهيار على العديد من نفس العوامل التى تؤثر على انهيار المبيدات فى التربة .

١- كيمياء المبيد Pesticide chemistry : بعض الجزيئات المركزية أكثر مقاومة للتكســير أو الانهــيار الميكروبى عن الجزيئات الأخرى . المبيدات الكلورينية العضوية مثال جيد للمبيدات التى تدوم طويلا .

٢- النبات المستهدف Target plant : معدل انهيار المخلفات تختلف تبعا لنوع النبات ومرحلة النمو عند التطبيق وجزء النبات المعرض للمبيد وجزء النبات الذى يتم حصاده .

٣- فسيولوجى النبات Physiology : التداخل بين المبيد وفسيولوجى النبات يغير من تراكم المبيد فى أنسجة النبات . المبيد الذى يتحرك فى تيار النتح (الماء) للنبات سوف يتراكم حيث يستخدم الماء كما فى الأوراق والثمار الكبيرة المحتوية على الماء .

٤- الظروف البيئية Environmental conditions : التغيرات التى تحدث فى ظروف النبات استجابة للحرارة وتيسر الماء يمكن أن تغير من مستويات مخلفات المبيد بشكل كبير . مستويات المخلفات فى الغالب تكون عالية فى النباتات تحت إجهاد العطش عما هو الحال مع النباتات المروية جيداً .

توجد مشكلتان عمليتان بيئيتان على مستوى الحقل مرتبطان بالمخلفات على النبات (أو التربة) تؤثر على طريقة استخدام المبيد .

١- يحدث السقوط Liftoff عندما يتحرر جزء من مخلفات المبيد من على السطح المستهدف بسبب تطاير المبيد فى جزء منه . التساقط قد يؤدى إلى انجراف غير مقبول .

٢- المخلفات المزاحة Dislodged residues عبارة عن جسيمات المبيد التى تزاح من الأوراق والثمار بواسطة أنشطة العمالة كما فى تنظيف النبات . هذا قد يمثل مشكلة عندما يعاود عمال المزرعة دخول الحقل المعامل .

مخلفات المبيدات التى تبقى فى المنتج الذى يسوق لاستهلاك العامة تمثل مشكلة خطيرة كذلك وسوف نتناول هذا الموضوع فيما بعد .

السماح Tolerance

السماح فى المبيدات يعرف قانونيا على أنه كمية مخلفات المبيد التى يمكن أن تبقى فى المنتج المستهدف حصاده . يقدر حد السماح للمبيد باستخدام معيار NOEL المتحصل عليه من اختبارات السمية الحادة والمزمنة ثم يقسم على ١٠٠ أو ١٠٠٠ تبعا للخصائص التوكسيكولوجية للمبيد . واحد جزء فى المليون يكافىء أوقية ملح (كافية لملأ خلاط الملح) حتى لو خلطت من خلال ١٢٥٠٠ من حقائب السكر سعة ٥ رطل . يعبر عن السماح بأجزاء فى المليون ppm أو أجزاء فى البليون ppb .

حتى نتواكب ونتوافق مع حدود السماح يجب التقدير الدقيق لكم من مخلفات المبيد توجد فى الأنسجة النباتية المستهدفة للاستهلاك الأدمى . بالتبعية فإن تطوير المبيد يتطلب

توفـر طـرق عقلانية ودقيقة للاستخلاص والتقدير للمبيد الأصلى ونواتج التمثيل الكبرى Metabolites المنـتج يتعرض للتحليل بغرض التقدير الكمى للمخلفات الموجودة عليه . إذا أسفر التقدير عن احتواء المنتج على مخلفات من المبيد تزيد عن الحد المسموح بتواجده توضـع علامـة أو بطاقـة حمراء على المنتج Red tagged ويتم تعليق جميع مبيعات واستخدامات المنتج . يجب أن يتم إتلاف المنتج إذا لم تنهار المخلفات لمستوى تحت الحد المسموح به .

إذا لـم يكن المبيد مسجل على محصول خاص فإنه لا يكون هناك مستوى لأى كمية مقاسـة من المبيد فى هذا المحصول . مع عدم وجود حد سماح تكون أى كمية من المبيد غير المسجل غير قانونية . هذه المخلفات غير القانونية ذات تضمين هام فى علاقة المبيد بالانجـراف والقـيود الخاصـة بـزراعة المحصـول التالى ولأية تطبيقات أخرى على المحاصيل غير الموجودة على البطاقات الاستدلالية .

فترة معاودة دخول الحقول المعاملة Reentry interval

بعد استخدام المبيد يجب أن تمر فترة من الوقت قبل أن يكون هناك أمان على العمال لمعاودة دخول الحقل المعامل . فترة معاودة الدخول تعبر عن الوقت المطلوب حتى تنهار مخلفـات المبيد على السطوح المعاملة لمستوى آمن بعد التطبيق . فترات معاودة الدخول فـى أمـريكا تتراوح من ٤ ساعات (الفترة الأدنى) وحتى أيام عديدة وهذه تعتمد على سـمية المبـيد ونصف فترة حياته . متطلبات معاودة الدخول تذكر وتوصف على البطاقة الاسـتدلالية . الحقول المعاملة بالمبيد يجب أن يوضع فيها علامات تحذير . هذه العلامة التحذيـرية توضح أى المبيد استخدام وطول فترة القيد على معاودة الدخول والوقت الذى عنده تنتهى قيود معاودة دخول الحقول المعاملة .

فترة ما قبل الحصاد Preharvest interval

فترة ما قبل الحصاد تمثل الوقت المطلوب بين استخدام المبيد والحصاد . هو الوقت الملائـم للسماح لمخلفات المبيد على أو فى أنسجة النبات المستهدفة للاستهلاك الأدمى أن تتـناقص وتهـدم لمسـتويات أقل من حدود السماح . فترات ما قبل الحصاد أكثر أهمية للمبـيدات التـى تسـتخدم علـى المنتجات الزراعية الطازجة فى الأسواق . فترة ما قبل الحصـاد تـتفاوت من لا شيء مع المواد غير السامة مثل بكتريا الباسيلليس ثورينجنسيز وحتى شهور مع الكيميائيات الثابتة مثل الايدروكربونات الكلورينية . فترة ما قبل الحصاد تذكر على البطاقة الاستدلالية ويجب أن تؤخذ فى الاعتبار .

النواحى القانونية لاستخدام المبيدات Legal aspects of pestiticide use

استعراض للتشريعات الخاصة بالمبيدات Overview of pesticide regulation

سياسة استخدام المبيدات تعكس اهتمامات المجتمع والتحديات التى تجابه النظام البيئى وهى تشمل الأهداف العريضة التالية :

١- وضع نظام للسيطرة أو التحكم فى جودة المبيدات Quality control : التأكيد علـى جـودة المبـيدات هى السبب الرئيسى للقوانين الأصلية وهذا يعتبر الأن إصدار قليل حيث أن العينات المبكرة أظهرت مستوى عالى من المطاوعة .

٢- وضع سياسات مسئولة لاستخدام المبيد :

٢-١- وقايـة المـزروعات : تقـدم ضمان أن المبيد سيحقق الأداء الموضوع والموصف وهذا هو السبب الأكبر للتشريعات .

٢-٢- حماية متداولى ومستخدمى المبيد Pesticide handler / applicator : التأكيد للناس الذين يشتغلون بالمبيدات بأنهم غير موجودين فى مواضع خطر غير ضرورية .

٢-٣- حمايـة عمـال المـزرعة : التأكـيد لعمال المزرعة الذين لا يشتغلون بالمبيدات بأنهم ليسوا تحت خطر التعرض للمبيد .

٢-٤- حماية المستهلك : التأكيد على أن عامة الناس غير معرضون لمستويات ضارة من المبيدات.

٢-٥- حمايـة البيـئة : التأكيد على أن تأثير استخدام المبيد على البيئة أقل ما يمكن . هذا هو الهدف الأكبر .

٣- وضع تجارة دولية أمنة :

٣-١- حمايـة التصـدير : من الضرورى التأكيد أن الدولة أى دولة لن تصدر الأفات أو مخلفات المبيدات لدولة أخرى .

٣-٢- حمايـة الاسـتيراد : على نفس المنوال يكون من الضرورى التأكيد أن الدولة لن تستورد افات أو مخلفات المبيدات من دولة أخرى

٤- تحفيـز التكنولوجـيا : التشـريعات قد تعود إلى تطوير تكنولوجيا جديدة لإدارة السـيطرة على الأفات ولو أن هذا قد لا يكون الهدف . كمثال فإن التشريع الذى يطلـب اسـتخدام نظام تحميل مقفول للمبيدات السائلة من القسم I فى كاليفورنيا أدى إلى تطوير معدات لتحقيق متطلبات القانون الجديد .

٥- تشجيع وتطوير برامج التوعية والتعليم عن المبيدات .

٦- تشجيع الاتصالات بين المنظمات والوكالات .

تاريخية التشريعات الخاصة بالمبيدات Pesticide regulation

ترجع تشريعات المبيدات إلى بداية القرن العشرين وفى ذلك الوقت كان الاهتمام منصباً على حماية المستخدمين من التمثيل الخاطىء للفاعلية والتأكيد على جودة المنتج . التواريخ التالية تستعرض المراحل التاريخية فى التشريعات الأمريكية ومعظم الدول الصناعية نهجت منهج مشابه فى نظام التشريع .

١٩١٠ : القانون الفيدرالى لمبيدات الحشرات : لقد كان هذا القانون المحاولة الأولى للتشريع عن جودة المبيد .

١٩٣٠ : القانون الفيدرالى للغذاء والدواء ومواد التجميل (FFDCA) : لقد قدم هذا القانون الآلية لاستكشاف تواجد مخلفات المبيد فى الغذاء وقد أتى هذا القانون بسبب المخلفات الزائدة من الزرنيخ والرصاص فى مختلف المحاصيل فى ١٩٣٠ . لقد تم تعديل هذا القانون عدة مرات منذ ١٩٣٨ ولكنه مازال يمثل سلطة استكشاف مخلفات المبيد فى الغذاء .

١٩٤٧ : القانون الفيدرالى للمبيدات الحشرية والفطرية ومبيدات القوارض (FIFRA) : هذا القانون يمثل بداية الحقبة الحديثة حيث أنه يعرف المبيد بالاستخدام المقصود Intended use . هذا يعنى أن أى مركب يستخدم لقتل أى صورة من الآفات يعتبر مبيد والتشريع الخاص به يقع تحت القانون الرسمى " فيفرا " لقد شهد عام ١٩٤٧ بداية ظهور المبيدات الكيميائية العضوية المخلقة (المبيدات الكلورينية العضوية مثل الددت ، مركبات الفينوكسى مثل ٤،٢ - د) . لقد ظل قانون " فيفرا " الآلية التى تقدم أن تمثل التشريع الرسمى لإدارة تسجيل المبيدات وتم تعديله مرات كثيرة منذ ظهوره . لقد وضعت وزارة الزراعة الأمريكية USDA جميع رسميات القانون " فيفرا " .

١٩٥٨ : إضافة فقرة ديللينى للقانون FFDCA : هذا التعديل تطلب الإشارة والتشريع بأن أى مركب يسبب السرطان لا يجب السماح بوجوده فى الطعام وهذا ما أطلق عليه صفر السماح Zero tolerance حرفية الفقرة لا تسمح بأى تحليل بين الخطر - الفائدة . لقد سمحت التكنولوجيا المتقدمة بالكشف عن كميات صغيرة وأصغر من المبيدات وجعلت من فقرة ديللينى صعوبة الدفاع عنها .

١٩٧٠ : وكالة حماية البيئة الأمريكية Environmental protection Agency (EPA) : لقد طلب الرئيس الأمريكي نيكسون نقل جميع الصلاحيات والتشريعات تحت القانون FIFRA إلى وكالة EPA من وزارة الزراعة USDA . منذ هذا الوقت تم السماح باستخدام المبيدات على مستوى الولايات لتلك المركبات غير المشرعة فيدراليا . هذه التسجيلات لم تستمر تحت سلطة وصلاحية الوكالة EPA .

١٩٩٥ : معايير قياسية فيدرالية إضافية لحماية العمال : لقد تم تنفيذ هذه المعايير القياسية تحت أو داخل إطار قانون الصحة والأمان المهنى (١٩٧٠) حيث العديد من النواحي القياسية التي تؤثر على استخدام وتطبيق المبيد .

١٩٩٦ : قانون حماية جودة الغذاء Food quality protection act (FQPA): هذا القانون قدم مراجعة شاملة لكيفية تقييم مخلفات المبيد فى الغذاء وغير تقويم المخاطر السرطانية لحل الورطة التى ظهرت من فقرة ديلليني ووضع مستويات السماح للأطفال ، نظم وشرع عن محدثات الخلل فى نظام الغدد الصماء ووضع مفهوم " كأس الخطر Risk cup " للتعرض لمخلفات المبيد طوال فترة الحياة . ينص كأس الخطر علىأن جميع مخلفات جميع المبيدات التى لها كيفية إحداث فعل متشابهة يمكن اعتبارها بالنسبة للتعرض طوال فترة الحياة وفى نظام متجمع Aggregate وليس منفردا .

لقد صدرت قوانين فيدرالية أخرى ذات تأثير مباشر على تشريعات واستخدامات المبيدات فى أمريكا . هذه القوانين تضمنت :

Clean air act (1970) , Occupational safety and health act (1970) , Clean water act (1977) , Safe drinking water act (1974) , Resources Conservation and Recovery act (1976) , Endangered species act (1973) , and superfund amendments and reauthorization act (1986) .

المدونات أو الدساتير والتشريعات Codes and Regulations

لقد تم تفعيل وتنفيذ القوانين ومازالت بواسطة الحكومة الفيدرالية والحكومات فى الولايات . القوانين التى توضع بواسطة التشريعات تنفذ كجز من مدونة أو دستور التشريع. فى الولايات المتحدة الأمريكية يوجد الدستور الخاص بالزراعة تحت العنوان (7) (المبيدات تتأثر كذلك بواسطة بعض المدونات الأخرى) . الوكالات المختلفة تجرى التشريعات للأجزاء وثيقة الصلة بالتشريعات الفيدرالية وغيرها .

الـــوكالات الفيدرالـــية مسئولة عن تشريع المبيدات وإدارة السيطرة على الآفات فى أمريكا مع ذكر الأنشطة التشريعية الخاصـة وهى تشمل الآتى :

United States Environmental Protection Agency (EPA) – Oversees all aspects of pesticide regulation .

وكالـــة حمايـــة البيـــئة الأمريكية – تشرف على جميع النواحى الخاصة بتشريعات المبيدات .

United States Department of Agriculture (USDA) – Oversees regulation of exotic and quarantized notes .

وزارة الزراعة الأمريكية : تشرف على تشريعات الآفات الغازية والحجر الزراعى .

Food and Drug Administration (FDA) – monitors acceptable pesticide residue levels in foods .

هيئة الغذاء والدواء – استكشاف مستويات مخلفات المبيدات المقبولة فى الأطعمة .

Federal Aviation Administration (FAA) – Licenses pilots involved with aerial application of pesticides , and all aspects of agricultural aircraft operation .

هيـــئة الطيـــران الفيدرالية – إصدار التراخيص للطيارين العاملين فى الرش الجوى للمبيدات وكل نواحى عمليات الطيران الزراعى .

Department of Transportation (DOT) – regulates interstate shipments of pesticides.

وزارة النقل – تشرع وتنظم الشحن الخاص بالمبيدات بين الولايات المتحدة .

United States Geological Survey (USGS) – Provides data on pesticide contamination in water .

الحصر الجيولوجى الأمريكى – يقدم البيانات عن تلوث المبيدات فى الماء .

United States Fish and Wildlife Service – involved with regulation of pests and pesticides that impact fish and wildlife .

خـــدمات الثـــروة الســـمكية والحياة البرية الأمريكية – تشترك فى تشريعات الآفات والمبيدات التى تؤثر على الأسماك والأحياء البرية .

Occupational Health and Safety Administration (OSHA) – regulates aspects of agricultural worker safety .

هيئة الأمان والصحة المهنية – تشرع النواحى الخاصة بأمان عمال الزراعة .

المتطلبات الأساسية للقانون الفيدرالى " فيفرا "

القانون الفيدرالى " فيفرا " مقسم إلى أقسام عديدة وكل قسم منها يعرف حزمة خاصة من القوانين . كمثال فإن القسم (3) يتناول تسجيل المبيدات والقسم (18) يتناول الإعفاءات على المستوى الفيدرالى والوكالات فى الولايات والقسم (24) يتناول صلاحيات وسلطات خاصة على مستوى الولايات (24 c يتناول " الاحتياجات المحلية الخاصة " لاستخدام مبيدات خاصة والتى تكون غير متاحة من ناحية أخرى) .

قبل السماح ببيع المبيد (سوء كان غير عضوى) عضوى مخلق ، ميكروبى حيوى أو أى مركب بيوكيميائى من أصل حيوى) فى أمريكا يجب حدوث واستكمال النقاط التالية :

١- جميع المبيدات يجب أن تسجل بواسطة EPA قبل السماح باستخدامها .

٢- تسجيل المركب يتطلب معلوماتية خاصة بحيث أنه عندما يستخدم المركب تبعا لتعليمات البطاقة الاسترشادية سوف يحقق :

٢-١- يحقق فاعلية ومكافحة فعالة ضد الآفات المذكورة فى البطاقة .

٢-٢- لا يحدث أية أضرار على الإنسان والمحاصيل والحيوانات المستأنسة والحياة البرية ولا يحدث أضرار على البيئة .

٢-٣- لا تخلف مخلفات غير شرعية أو قانونية فى الغذاء والأعلاف .

٣- يجب أن تقسم وتصنف المبيدات إلى استخدامات عامة أو مقيدة .

٤- المبيدات المقيدة الاستخدام يمكن أن تستخدم فقط بواسطة عمال مرخص لهم .

٥- إمكانيات إنتاج المبيدات يجب أن تسجل ويتم التفتيش عليها بواسطة EPA .

٦- استخدام أى مبيد بطريقة تخالف تعليمات البطاقة الاسترشادية ممنوع . البطاقة الموافق عليها تعتبر وثيقة قانونية ويعتبر مخالف كل من يستخدم المبيد بطريقة تخالف ما هو موجود على البطاقة .

٧- يمكـــن للــولايات أن تســـجل المبيدات على أساس محدود للاحتياجات المحلية الخاصـــة (SLN) Special local needs عندما لا تكون هناك بدائل متاحة . هـــذه يطلـــق عليها تسجيلات الاحتياجات المحلية الخاصة وهى تقع تحت القسم (24) في مدونة قانون الفيفرا . هذا يوسع قاعدة استخدام المبيد على محصول ما أو فـــى موقـــف ما وكلاهما غير متضمن على البطاقة . يمكن السماح باستخدام المبيد كذلك على أساس إعفاء الطوارىء إذا توفرت هذه الظروف مع عدم وجود بـــدائل مـــتاحة . هذا مسموح به تحت القسم (18) من القانون فيفرا قبل وضع حدود السماح الفيدرالى للاستخدام على الغذاء والأعلاف .

٨- انـــتهاك مواصفات البطاقة الاستدلالية لتعرض المخالف لعقوبات شديدة و / أو عقوبة السجن .

٩- يمكن لوكالة EPA أن تقوم بتعليق أو شطب أو تقييد استخدام المبيدات التى سبق تســـجيلها تحـــت القانون " فيفرا " التى يرى أنها تحدث خطر غير مقبول على المستهلكين أو البيئة .

المبيدات ذات الاستخدام المقيد Restricted use pesticides

يجـــب على وكالة EPA تقسيم المبيدات على أنها ذات استخدامات عامة أو مقيدة . المبـــيدات ذات الاســـتخدام المقيد تعتبر ضارة بما فيه الكفاية لدرجة أنه يجب أن تستخدم بواســـطة أفـــراد مدربون جيداً وفقط . توجد عديد من النقاط المثيرة الموجهة Triggers (خصائص خاصة لأضرار المبيد) تستخدم فى تقسيم المبيدات على أنها ذات استخدامات مقيدة .

١- الســـمية الحـــادة : المبـــيدات سامة بما فيه الكفاية مما يحدث ضرر فورى على الصحة . (كل المرتبة الأولى من المبيدات (I) ذات الجرعة النصفية القاتلة ٥٠ مللجـــم / كجـــم أو أقل كسمية حادة تعتبر بشكل روتينى على أنها مبيدات ذات استخدامات مقيدة فقط) .

٢- أضرار خاصة على العمال والقائمين بالتطبيق (مثل أضرار على العيون بسبب سمية المذيب المستخدم) .

٣- الأضرار على الحيوانات غير المستهدفة مثل نحل العسل أو الأحياء البرية .

٤- تســـبب مشـــاكل بيئية مثل الانجراف على المحاصيل الأخرى أو تميل لإحداث اتساخ فى الماء الأرضى.

٥- مشاكل متعلقة بالثبات فى التربة كتلك التى تحدث ضرر على المحاصيل المتتابعة .

المبيدات ذات الاستخدامات المقيدة يمكن أن تستخدم بواسطة عمال مدربون ذوى تراخيص رسمية واجتازوا امتحانات شفوية وتحريرية . إذا أراد الفلاحون استخدام المبيدات المقيدة تحت مسئوليتهم الخاصة وفى أراضيهم الخاصة (ليس بغرض الإتجار) يجب أن يتلقوا تدريب مكافىء لهؤلاء ذوى التراخيص الرسمية . المبيدات ذات الاستخدامات المقيدة ليست متاحة للاستخدام بواسطة العامة . كل ولاية أمريكية يمكن أن تشترط قيود أو ظروف إضافية .

متطلبات التسجيل الفيدرالى للمبيد مع وكالة EPA

المعلومات الآتية يجب أن تقدم قبل السماح بتسجيل المبيد فيدرالياً :

١- كيمياء المنتج يجب أن تكون كاملة التوثيق .

٢- يجب وضع ووصف خطوات تحليل المستخلص والكشف عن المبيد ونواتج تمثيله بما فيها تحديد كفاءة الاستخلاص من جميع الأجزاء النباتية عند الحصاد والتى سوف يسجل المبيد عليها .

٣- يجب تعريف وتوصيف الأضرار على الكائنات الحية التالية :

٣-١- الأحياء البرية خاصة الطيور (السمان يستخدم فى الدراسات التوكسيكولوجية)

٣-٢- الكائنات المائية : السمك وأنواع الاختبارات الأخرى .

٣-٣- الإنسان وغيره من الحيوانات (استقراء من الاختبارات على الجرذان والفئران والأرانب والكلاب)

٣-٤- السمية النباتية على النباتات غير المستهدفة .

٤- يجب دراسة المصير البيئى فى الهواء والماء .

٥- يجب تعريف جميع نواتج التمثيل الرئيسية وتقدير صفاتها التوكسيكولوجية .

٦- يجب إجراء الدراسات التوكسيكولوجية الآتية :

٦-١- السمية الحادة : تحديد LD_{50} والبيانات وثيقة الصلة بها للعديد من أقسام الكائنات الحية المختلفة.

٦-٢- السمية المزمنة : إجراء التجارب السمية المزمنة تتطلب اختبارات تغذية طويلة المدى مع تركيزات غير قاتلة وهذه تتضمن اختبارات على مدى جيلين لتقييم التأثيرات على التناسل (جرذان - فئران - كلاب) .

٦-٢-١- التأثيرات الطفرية Mutagenicity (القدرة على إحداث تغيرات وراثية - يستخدم اختبار إيمز على البكتريا) .

٦-٢-٢- التأثيرات التشويهية الخلقية Taratogenicity (القدرة على إحداث قصور فى المواليد) .

٦-٢-٣- السرطانية Carcinogenicity (القدرة على تحفيز حدوث السرطان - وهى عملية تتطلب أخذ عينات بالمنظار من جميع الأعضاء الكبرى) .

٦-٢-٤- الخلل فى الغدد الصماء Endocrine system disruption (القدرة على تحفيز التغيرات فى التوازن الهورمونى) .

٧- يجب الحصول على البيانات لتوثيق فاعلية المبيد والآن لا يشترط القانون الفيدرالى تسليم هذه البيانات ضمن التشريع .

تكلفة تجهيز وعمل كل المعلومات المذكورة أعلاه لمادة فعالة جديدة تتراوح من ٢٠ - ٤٠ مليون دولار. بعد استكمال جميع هذه البيانات بشكل مرضى يقوم طالب التسجيل وعادة تكون شركة كيميائيات كبرى بتسليم ملخص لهذه المعلومات يطلق عليه " حزمة البيانات " لوكالة EPA . بعد استعراض البيانات المقدمة تتخذ وكالة EPA قرار بتسجيل المبيد أو تقوم بطلب بيانات أخرى للإجابة على التساؤلات التى لم تتم الإجابة عليها أو لا تتوافق أو تنكر التسجيل . قرار التسجيل لمادة فعالة جديدة ينشر فى السجلات الفيدرالية (السجل الرسمى للقرارات الحكومية فى أمريكا) . عند وقت التسجيل يعطى المبيد رقم تسجيل والذى يظهر على البطاقة الاستدلالية . تحصل وكالة EPA على رسم مرة واحدة نظير عمل مستويات السماح للمادة الفعالة الجديدة ورسم صيانة سنوى بعد التسجيل الفيدرالى والموافقة على البطاقة الاستدلالية وعلى الولايات أن توافق على التسجيل . فى العديد من الولايات تكون هذه العملية روتينية والبعض الآخر مثل كاليفورنيا لابد من مراجعة لاحقة حتى تعطى التسجيل .

الآن تتبع نفس خطوات التسجيل فى معظم الدول النامية (Carner وآخرون ، ١٩٩٩) . بسبب زيادة التجارة العالمية فى المبيدات والسلع المعاملة بالمبيدات يصبح من الإلزام إتباع نفس عمليات التسجيل على أساس عالمى ولكن هذا التجانس لم يتحقق بعد .

فـــى الـــوقت الـــراهن يوجد عدم يقين فى جزئية وكالة EPA بالنظر لكيفية تسجيل النباتات المهندسة وراثياً التى تعبر عن الجينات التى تنتج مادة كيميائية لمكافحة الآفة مثل جينات كراى من بكتريا Bt لقد أخذت الوكالة خطاً صعباً أن المركب الكيميائى الذى يقتل الآفـــة يعتبر مبيد بصرف النظر عن مصدره . هذا يتطلب أن المحاصيل المهندسة وراثياً التى تعبر عن توكسين مثل اندوتوكسين بكتريا Bt يسجل كمبيد للآفات .

البطاقة الاستدلالية للمبيد The pesticide label

طالـــب التســـجيل يقـــوم بكتابة البطاقة ويسلمها للحصول على الموافقة وقت طلب التسجيل بواسطة وكالة EPA . بمجرد الموافقة يمكن عمل تغيير عن طريق موافقة لاحقة للـــوكالة . الـــبطاقة تتطلب تسليم بعض المعلومات . البطاقات الاستدلالية المفترضة لمبيد Depesto (الشـــكل ٧-٢٨) ومبـــيد الحشـــائش Deweed (الشـــكل ٧-٢٩) يوضـــحا المعلـــومات المطلـــوبة علـــى الـــبطاقة للمبـــيد المقيد الاستخدام Depesto والمبيد العام Deweed . البيانات التالية مستهدفة فى الأماكن المناسبة من البطاقة :

١- الاسم التجارى المسجل / العلامة التجارية (مختلف تبعاً للغة والبلد) .

٢- نوع المبيد (مثال مبيد حشرى - مبيد أكاروسى - مبيد حشائش ...) .

٣- الاسم الكيميائى للمادة الفعالة أو المواد الفعالة ويشار إليها المادة الفعالة .

٤- الاسم الكيميائى الشائع .

٥- نوع المستحضر (مثال مسحوق قابل للبلل ، مركز قابل للاستحلاب ...) .

٦- قائمة المواد الفعالة .

٧- المحتويات الكلية فى العبوة (مثال ٥ جالون - ٥ رطل ...) .

٨- اسم وعنوان الصانع .

٩- رقـــم التســـجيل الصـــادر مـــن وكالة EPA عند وقت الموافقة على البطاقة الاستدلالية .

١٠- رقـــم المنشأة أو المؤسسة (توضح المصنع الذى قام بتصنيع المبيد وقد تشمل رقم التشغيلة كذلك) .

١١- تقسيم نظام الاستخدام (عام أو مقيد) .

١٢- الكلمـــات التحذيرية (توضح الضرر النسبى للمبيد وهى مبنية على الأضرار الموضحة فى الجدول (٧-٤) .

١٢-١- خطر Danger (مبيد Peligro) : توضع الجمجمة والعظام العيورية على العبوة – المرتبة (I) .

١٢-٢- تحذير Warning (Aviso) : المرتبة (II) .

١٢-٢- الحيطة Caution : المراتب III و IV .

١٣- عبارة الحماية (تقدم معلومات عن كيفية استخدام المبيد بأمان ، توضيح كيفية تقليل الضرر على الأعين والجلد ... وغيرها) .

١٤- معدات الحماية الشخصية Personal protective equipment (PPE) (توضح نوع معدات الحماية التى يجب ارتدائها عند تطبيق المبيد أو عند دخول الحقل المعامل قبل انقضاء فترة معاودة الدخول) .

١٥- تعليمات الاستخدام (توضح معدلات الاستخدام وكيفية استخدام المركب لمكافحة الآفات وفى الغالب تذكر فى تحت أقسام عديدة) .

١٦- قائمة بمعدلات الاستخدام (القائمة توضح الكمية القصوى الرسمية من المبيد التى تستخدم . المبيد يمكن استخدامه بمعدل أقل مما هو موجود على البطاقة الاستدلالية ولكن لا يمكن استخدامه بمعدلات أعلى مما هو مذكور . المعدل الأقصى يجب أن يحدد لكل موسم أو لكل سنة عندما يسمح بالاستخدامات المتعددة .

١٧- قائمة بالمواقع أو المحاصيل لمعظم المبيدات الزراعية التى يمكن استخدام المبيدات فيها (هذه المواقع المدونة " المحاصيل ") تعتبر الوحيدة التى يستخدم المبيد عليها رسميا وشرعياً .

١٨- قائمة بالكائنات التى تكافح بالمبيد (تقدم قائمة بالآفات التى يتوقع مكافحتها بواسطة المبيد) .

١٩- عبارة عن فترة معاودة دخول الحقول المعاملة (توضح الوقت المطلوب قبل أن يعود العمال بأمان للموقع " الحقل ") بدون ارتداء ملابس الحماية الشخصية PPE وهذا الوقت يختلف من أربعة ساعات وحتى أيام عديدة اعتمادا على نوع المبيد والمحصول .

٢٠- فترة ما قبل الحصاد (توضح الوقت الذى يجب أن يمر بين التطبيق والوقت الذى عنده يكون جمع وحصاد المحصول أمنا وهو يبنى على وقت انهيار مخلفات المبيد لأقل من حد السماح الموضوع).

٢١- التخـــزين والتخلص من الرواكد (توضح كيف يخزن المبيد وكيف يتم تداول الفـــائض من مخلوط أو محلول الرش بعد التطبيق والطرق المناسبة للتنظيف والتخلص من العبوات الفارغة) .

ولـــو أن البطاقة الاستدلالية تبدو على صورة حزمة من التعليمات عن كيفية استخدام المبيد إلا أنها فى الحقيقة تعتبر وثيقة رسمية تعرف الاستخدامات الأمنة والمقبولة للمبيد . الـــبطاقة الاســـتدلالية توضح عدم شرعية استخدام المبيد بطريقة أو صورة لا تتوافق مع بـــيانات الـــبطاقة ولذلك توقع غرامات وعقوبات على الأفراد الذين يستخدمون المبيد على خلاف بيانات البطاقة . السبب الرئيسى فى هذا المطلب أن الاستخدامات غير المذكورة فى البطاقة يمكن أن تؤدى إلى مخلفات فى الغذاء والأعلاف تمثل خطورة كبيرة على الإنسان والحـــيوان الذين يأكلون المنتج كما يكون ذات خطورة على عمال المزرعة كما قد تؤدى إلى تلوث المياه الأرضية وغيرها من التأثيرات الضارة غير المرغوبة على الكائنات غير المستهدفة .

التشريعات فى الولايات المتحدة الأمريكية والمحليات عن المبيدات

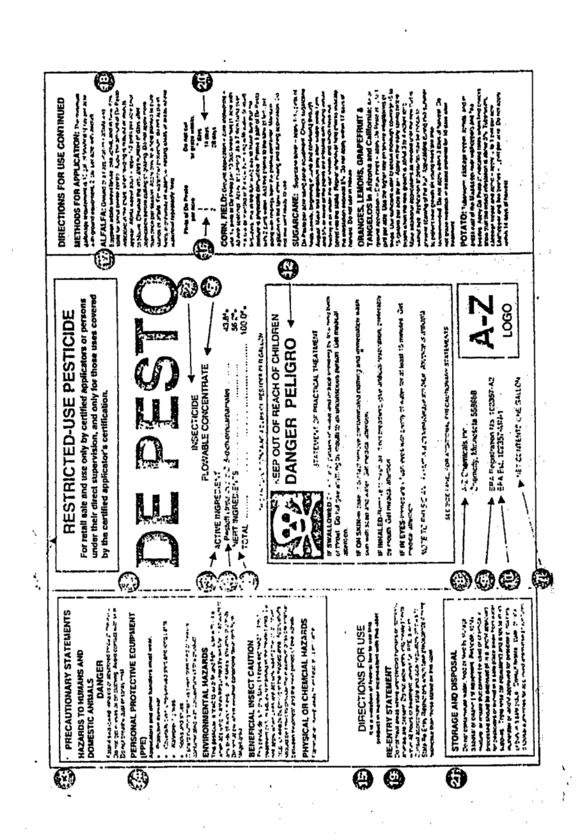
الـــولايات المتحدة الأمريكية وغيرها من المناطق المحلية داخل البلد تستطيع وضع القوانـــين التـــى تتضـــمن قيود إضافية عن تكتيكات IPM . فى أمريكا فإن هذه القوانين المحلـــية لا تكـــون أقـــل تقيـــيداً وصعوبة عن تلك القوانين الموضوعة بواسطة الحكومة الفيدرالـــية ولكن الولايات تستطيع طلب متطلبات أشد صرامة عن المتطلبات الفيدرالية . ولاية كاليفورنيا تقود الولايات المتحدة وربما العالم فى وضع وتطوير تشريعات المبيدات بمـــا يتواكب مع الاحتياجات المحلية للمنطقة . سوف نتناول بعض الأمثلة عن المتطلبات الإضـــافية فى ولاية كاليفورنيا فيما بعد . من الملزم أو الإجبار على أى شخص يعمل فى مجـــال الإدارة المـــتكاملة للآفـــات أن يلم ليس فقط بالتشريعات الفيدرالية التى تمس هذا المجال ولكن عليه أن يعرف القوانين المحلية التى تتطلب متطلبات إضافية .

مستخدمى المبيدات Pesticide users

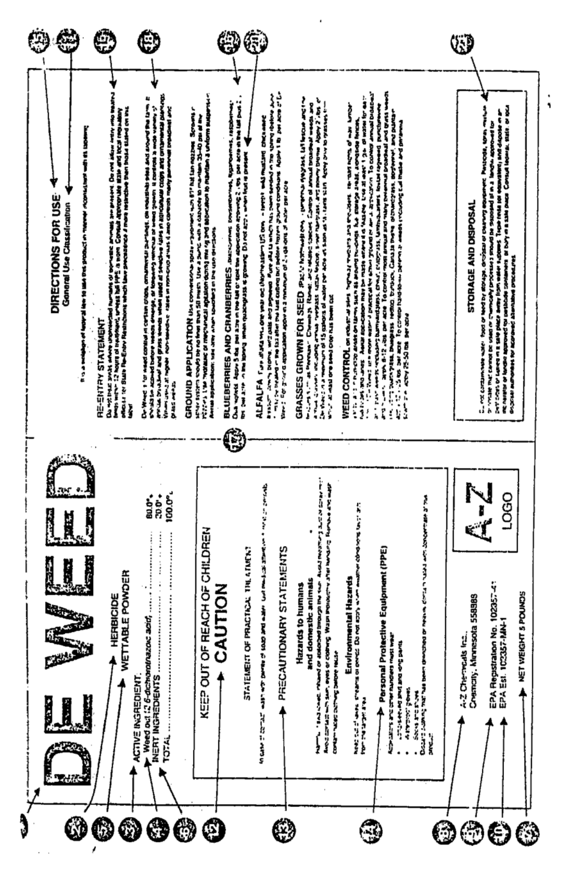
تـــوجد مجامـــيع عديـــدة من البشر تشترك فى اتخاذ قرار الإدارة المتكاملة للآفات واستخدام المبيدات نشير إليهم باختصار فيما يلى :

الفلاح / صاحب الأرض

كل الناس يستطيعون استخدام المبيدات الموصى بها للاستخدام العام على المحاصيل المزروعة فى الأراضى التى يملكونها شريطة أن تتم هذه التطبيقات فى توافق مع بيانات الـــبطاقة الاســـتدلالية . ملاك الأرض عليهم الالتزام بتوفير معدات التطبيق المرخص بها عـــند اســـتخدام المبـــيد ذات الاستخدام المقيد . هذا يعنى أنهم بالضرورة يجب أن يتلقوا التدريب المناسب ويحققوا كفاءة مرضية فى الوفاء بكل متطلبات استخدام المبيدات .



شـكل (١-٢٨) : بطاقـة استدلالية مقترحة لمبيد خطير مقيد الاستخدام ضد الحشرات . الأعداد توضح المكونات المطلوبة للبطاقة وهى موضحة فى معتمد الموضوع .



شكل (١-٢٩) : بطاقة مقترحة لمبيد حشائش عام

بعض نماذج البطاقات الاستدلالية فى مصر

الاستعمال طبقا لتوصيات وزارة الزراعة

يستعمل مبيد سوميثيون ٥٠% EC طبقا لتوصيات وزارة الزراعة بإضافة المبيد بالجرعة الموصى بها إلى القليل من الماء في موتور الرش مع التقليب الجيد ثم إضافة باقي كمية المياه مع التقليب للحصول على محلول متجانس.

التوصيات ومعدل الاستخدام:

الذرة : لمكافحة المن بمعدل ٢٥٠ مللي/ ١٠٠ لتر ماء

الموالح : لمكافحة الحشرات القشرية بمعدل ١٥٠ مل/ ١٠٠ لتر ماء

الخيار : لمكافحة المن بمعدل ١ لتر / فدان

فترة ما قبل الحصاد PHI

الخيار: ٣ يوم

الموالح: ١٥ يوم

الذرة: ١٥ يوم

الضمان

تضمن الشركة المبيد لمدة عامان من تاريخ الإنتاج تحت ظروف التخزين المناسبة.

تاريخ الإنتاج: ــــ

تاريخ انتهاء الصلاحية: ــــ : عامان من تاريخ الانتاج

رقم التشغيلة: ــــ

رقم الوعاء: ــــ

رقم التسجيل المحلي: ٧٣

سعة العبوة: ــــ واحد لتر

يعتمد،

أمين لجنة مبيدات الآفات الزراعية

أ.د/ سعيد أحمد عمارة

SUMITHION 50%EC

سوميثيون ٥٠% مركز قابل للاستحلاب

مبيد حشري

الاسم الكيماوي

O,O.-Dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate

التركيب

مادة فعالة: (فينيتروثيون)	٥٠% (وزن/ حجم).
مادة مستحلبة	١٥% (وزن /حجم)
مذيب	٣٥% (وزن/ حجم)
المجموع	١٠٠ %

المستحضر على هيئة مركز قابل للاستحلاب يحتوي اللتر منه على ٥٠٠ جرام مادة فعالة.

ضـــار

يحفظ بعيدا عن متناول الأطفال

العلاج المضاد في حالة التسمم

سلفات الأتروبين وتحت إشراف الطبيب

الشركة المنتجة: سوميتومو كيميكال المحدودة-اليابان

الشركة المحلية: سوميتومو كوربوريشن - مصر

٣ ش أبو الفدا - الزمالك - القاهرة

الموزع: شركة المواد الزراعية (٢٦ ش الهرم - الجيزة)

بطاقة صفراء

بيانات تحذيرية عن مخاطر المركب

يجب تجنب ملامسة المبيد الجلد والعين والملابس.

- تجنب استنشاق المبيد.

- يجب عدم تناول الأطعمة أو الشرب أو التدخين أثناء الرش.

يحفظ المبيد بعيدا عن مياه الشرب والمواد الغذائية.

طريقة الحفظ والتخزين

يحفظ في أماكن مغلقة جيدة التهوية و بعيدا عن الحرارة وأشعة الشمس المباشرة

احتياطات الأمان و الإسعافات الأولية

- في حالة تلوث الجلد: الغسيل الجيد بالماء والصابون
- في حالة تلوث العين: الغسيل الجيد بالماء لمدة ١٥ دقيقة
- في حالة التناول بالفم: يعطي المصاب مادة مقيئة.
- في حالة ظهور أعراض التسمم: ينقل المصاب بعيدا عن مكان الرش ويعطي المصاب حقنة أتروبين ويستدعى الطبيب أو ينقل إلى أقرب مستشفى.

كيفية التخلص من العبوات الفارغة

- يجب عدم استعمال العبوات الفارغة في أي أغراض أخرى.
- يتم التخلص من العبوات الفارغة بإعدامها ودفنها في الأماكن المخصصة لذلك.
- يجب عدم تلويث المجاري المائية بالعبوات الفارغة.

تاريخ الإصدار:

تاريخ الانتهاء:

شكل (١-٣٠) : نموذج للبطاقة الاستدلالية لأحد المبيدات الحشرية الزراعية فى مصر

الاستعمال طبقاً لتوصيات وزارة الزراعة

يستعمل للوقاية والعلاج ضد الفطريات المسببة لأمراض البياض الدقيقي الصدأ والتفحم وذلك طبقاً لتوصيات وزارة الزراعة كما يلي:

- البياض الدقيقي على العنب بمعدل ٣٥ سم٣/١٠٠ لتر ماء
- البياض الدقيقي على المانجو بمعدل ٤٠ سم٣/١٠٠ لتر ماء
- البياض الدقيقي على الفراولة بمعدل ٢٥ سم٣/١٠٠ لتر ماء
- صدأ الفاصوليا بمعدل ٣٥ سم٣/١٠٠ لتر ماء
- البياض الدقيقي على الخيار بمعدل ٣٥ سم٣/١٠٠ لتر ماء
- الصدأ الأصفر في القمح بمعدل ٣٥ سم٣/١٠٠ لتر ماء

فترة ماقبل الحصاد PHI:
٥ يوم من آخر معاملة

الضمان

تضمن الشركة المبيد في عبواته الأصلية وذلك تحت ظروف التخزين المناسبة لمدة سنتان من تاريخ الإنتاج ولاتتحمل الشركة مسئولية أية اضرار تنتج عن سوء التطبيق والاستخدام أو التخزين

تاريخ الإنتاج :
الصلاحية : عامان من تاريخ الإنتاج
رقم التشغيلة :
رقم اللوط :
رقم التسجيل المحلي: ٦٨
سعة العبوة : ٢١٠ سم

أمين لجنة مبيدات الآفات الزراعية
أ.د/ ...

سومي ايت ٥% مركز قابل للاستحلاب
SUMI-EIGHIT 5%EC
مبيد فطري

الاسم الكيماوي
(E)-(RS)-1-(2,4-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl) pent-1-en-3-ol

التركيب

المادة الفعالة	دينيكونازول	٥% (وزن /حجم)
مادة مستحلبة		١٠% (وزن /حجم)
مذيب		٨٥% (وزن /حجم)
المجموع		١٠٠% (وزن / حجم)

المستحضر على هيئة مركز قابل للاستحلاب يحتوي اللتر على ٥٠ جرام مادة فعالة

تحذير

مادة سامة ويحفظ بعيداً عن متناول الأطفال
العقار المضاد في حالة التسمم
لا يوجد عقار متخصص وتعالج الحالة حسب الأعراض

الشركة المنتجة: سوميتومو كيميكال المحدودة - اليابان
الشركة المحلية: سوميتومو كوربوريشن مصر ٢ ش أبو الفداء - الزمالك - القاهرة
استيراد : شركة المواد الزراعية (٤٢٦ ش الهرم)
إعادة تعبئة : شركة فرانكو- منطقة حرة خاصة- أبو رواش- الجيزة مصر

بطاقة خضراء

بيانات تحذيرية عن مخاطر المركب

- يجب تجنب ملامسة المبيد للجلد والعين والملابس.
- تجنب استنشاق المبيد.
- يجب عدم تناول الأطعمة أو الشراب أو التدخين أثناء الرش.
- يحفظ المبيد بعيداً عن مياه الشرب والمواد الغذائية.
- يجب عدم استعمال عبوات المبيد الفارغة وإعدامها بطريقة سليمة

طريقة الحفظ والتخزين

- تجنب التخزين على درجة حرارة أعلى من ٣٥م.
- يخزن المبيد في منطقة جيدة التهوية بعيداً عن الشمس والرطوبة وعن أماكن تخزين المواد الغذائية والأعلاف وحيوانات المزرعة.

احتياطات الأمان والإسعافات الأولية

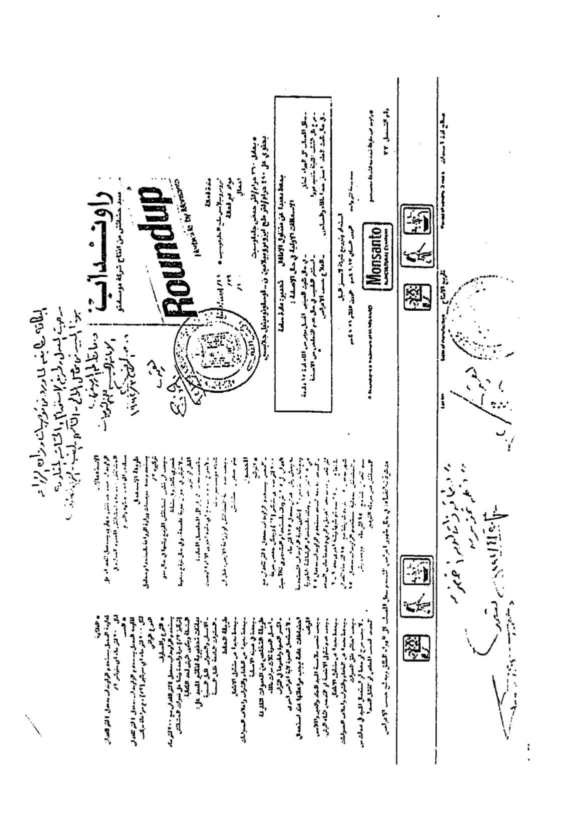
- في حالة تلوث الجلد: الغسيل الجيد بالماء والصابون
- في حالة تلوث العين: الغسيل الجيد بالماء لمدة ٥ دقيقة
- في حالة التناول بالفم: يعطى المصاب مادة مقيئة ويغسل أمعاء المصاب كمية مناسبة من الفحم المنشط في الماء ويستدعي الطبيب.
- في حالة ظهور أعراض التسمم: ينقل المصاب بعيداً عن مكان الرش ويستدعي الطبيب أو ينقل الى أقرب مستشفى.

كيفية التخلص من العبوات الفارغة

- يجب عدم استعمال العبوات الفارغة في أي أغراض أخرى.
- يتم التخلص من العبوات الفارغة بإعدامها ودفنها في الأماكن المخصصة لذلك.
- يجب عدم تلويث المجاري المائية بالعبوات الفارغة.

تاريخ الإصدار:
تاريخ الانتهاء:

شكل (١-٣١) : نموذج للبطاقة الاستدلالية لأحد المبيدات الفطرية فى مصر



شكل (١-٣٢) : نموذج للبطاقة الاستدلالية لأحد مبيدات الحشائش فى مصر

مستشار مكافحة الآفات

إذا كانت النصائح عن مكافحة الآفات تقدم بأجر بما فيها التوصيات الخاصة باستخدام المبيد فإن الشخص الذى يقدم النصائح يطلق عليه مستشار مكافحة الآفات Pest Control advisor (PCA) . فى الوقت الراهن يستخدم هذا التعريف بشكل عريض ولكن المستويات التى تنظم عن طريقها عملية النصح والتوصية PCA's تختلف بشكل عريض على مستوى الدولة أو الولاية داخل أمريكا .

المستجدات على التشريعات المحلية وتوصيات الإدارة المتكاملة للآفات تتضمن المعلومات الآتية :

١- اسم المزارع أو مدير المزرعة .

٢- اسم المستشار الزراعى PCA للمكافحة واضع التوصيات .

٣- اسم المحصول الذى سوف يعامل بالمبيد .

٤- تعريف وتحديد الآفة أو الآفات التى ستكافح بالمبيد .

٥- اسم المبيد أو المبيدات التى تستخدم ومعدل الاستخدام .

٦- معلومات متعلقة بالمكان أو الموقع .

٧- الطرق البديلة لحل المشكلة (احتمالات النجاح - التكاليف ... الخ) . وهذا يشار إليها ببدائل تخفيف المشكلة Mitigation alternatives .

٨- موقع أى مناطق بيئية حساسة (مأوى الأحياء البرية - أنهار ...) داخل المنطقة .

٩- المحاصيل المجاورة التى قد تكون حساسة لانجراف الرش (مثل البطيخ والشمام الحساس لمسحوق تعفير الكبريت) .

١٠- الأضرار على الصحة العامة فى المنطقة (مثل المدارس - أماكن السكنى ...)

١١- فترات معاودة دخول الحقول المعاملة لعمال المزرعة .

١٢- فترة الحصاد (الوقت من الرش حتى الحصاد المناسب لاختفاء مخلفات المبيد)

١٣- اعتبارات خاصة (مثل معدات الحماية الشخصية - قيود المحصول التالى) .

القائمون بالتطبيق

القائمون باستخدام المبيدات بالأجر يطلق عليهم عمال مكافحة الآفات Pest Control operators (PCO's) . الشركة التى تقوم بتشغيل هذه العمالة لا تضع توصيات . أى من هــؤلاء المســتخدمين يمكــن أن يستخدم المبيدات العامة ولكن العمال المرخص لهم فقط والذين اجتازوا الامتحانات الخاصة فى هذا المجال هم فقط الذين يستخدمون المبيدات ذات الاستخدام المقيد .

تجار المبيدات Pesticide dealers

هذه الشركات تقوم فقط وتقليديا ببيع المبيدات وبالطبع يكون عندها تراخيص الاتجار من الولاية .

شركات الخدمات الكاملة

هذه الشركات تقوم بجميع وظائف ومهام المستشارين وتقديم النصائح وبيع واستخدام المبيدات . هذه الشركات عندها مستشارون زراعيون PCA's يقدمون التوصيات ويبيعون المبــيدات ويقومــون بالتطبــيق . العديد من هذه الشركات تقوم بالتشغيل على المستوى الإقليمى أو حتى على مستوى الدولة فى أمريكا .

ملاك البيوت

الأفــراد يســتطيعون تداول واستخدام كميات صغيرة من المبيدات إذا كانت البطاقة الاستدلالية تشير إلى الاستخدامات المنزلية . المبيدات التى تستخدم بواسطة ملاك البيوت تحــدث مــع الاستخدامات والتخلص الكبير من المبيدات بطرق خاطئة . لهذا السبب فإن المبــيدات المتاحة لملاك البيوت تباع فى صور مستحضرات قليلة التركيز عما هو الحال مــع تلك المستخدمة فى الزراعة . ملاك البيوت فى الغالب لا يكون لديهم خبراء أو أناس مدربــون علــى الاســتخدام الآمــن للمبيدات كما أنهم يفتقروا للمعلومات عن الخطورة والأضــرار الكبيــرة من جراء الاستخدامات غير المناسبة من المبيدات . من غير الشائع ملاحظــة أشــخاص مدربــون جــيدا يقومــون باستخدام المبيدات يرتدون فقط زوج من البنطلونات القصيرة .

هــذه الممارسة تعتبر دليل عن عدم اعتبار الأمان فى جانب العديد من ملاك البيوت الــذين يســتخدمون المبيدات لأنه حتى مع المبيدات غير الخطرة تنص البطاقة الاستدلالية علــى صــورة ارتــداء القميص ذات الأكمام الطويلة والجوارب والأحذية يجب أن تلبس كذلك .

كتابة تقرير استخدام المبيد Pesticide use reporting

كتابة التقارير عن استخدام المبيدات غير مطلوبة فى معظم مناطق العالم ومن ثم ليس متاح إلا القليل من المعلومات عن المدرجة الفعلية لاستخدام المبيد . فى معظم المواقف فإن البيانات عن استخدام المبيدات ما هى إلا تقديرات . لا توجد متطلبات فيدرالية لكتابة تقارير عن استخدام المبيدات فى أمريكا . منذ عام ١٩٩٣ طلبت ولاية كاليفورنيا بضرورة كتابة تقارير عن الاستخدامات التجارية للمبيدات إلى الولاية من خلال مكتب الخدمات الزراعية المحلى . هذا يشار إليه بتقرير الاستخدام الكامل 100% use reporting . لذلك فإن البيانات عن ولاية كاليفورنيا متاحة عن الاستخدامات الزراعية للمبيدات . الولايات الأخرى والدول الأخرى وضعت وطورت نظام مشابه لكتابة التقارير .

حماية مستخدمى المبيدات Protection of pesticide users

من الضرورى حماية العمال الذين يستخدمون المبيدات وعمال الحقول الزراعية من التسمم بواسطة المبيدات . عندما أدخلت المبيدات لأول مرة كانت مقاييس حماية العمال قليلة ومن ثم حدث تسمم للعديد من العمال . فى الدول المتقدمة يعتبر هذا غير مقبول ومن ثم حدثت زيادة تدريجية فى مقاييس أمان العمال حتى النقطة التى لا يحدث فيها تعرض العمال لمستويات سامة من المبيد عندما تتم المعاملة بما يتوافق مع بيانات البطاقة الاستدلالية . من المقولات المحزنة عن مجتمع العامة فى الدول الأقل تقدما تأكد أن حماية العمال من التعرض للمبيدات فى منتهى الفقر ومازال العديد من العمال يعانون من التسمم بالمبيدات كل عام .

فى أمريكا فإن قوانين " من حقك أن تعرف Right to know " وقوانين حماية وأمان العمال تغيرت مع تغير السلوكيات والنظرة تجاه حماية العمال . فيما يلى أمثلة للنواحى القياسية الخاصة بحماية العمال فى أمريكا خاصة هؤلاء الذين يقومون بالتعامل واستخدام المبيدات :

١- حق أن تعرف : يجب أن يحاط جميع العاملين علما بأضرار المبيدات .

٢- متطلبات التمرين : يجب على جميع العمال تلقى التدريب عن أضرار المبيدات وما عليهم القيام به فى حالة الطوارىء . يجب الاحتفاظ بسجلات عن هذه التدريبات .

٣- السجلات الطبية والاختبارات : يجب عمل مستويات أساسية كقاعدة لنشاط ومستويات إنزيم الكولين إستريز كما يجب إجراء استكشاف دورى لهذا الإنزيم لجميع الأفراد المشتركين فى تطبيق المبيدات.

٤- معـدات الأمان ومعدات الحماية الشخصية (PPE) : هذه المعدات تتفاوت تبعا لقسـم المبيد ومتطلبات كل منها تكتب بوضوح على البطاقة الاستدلالية . وسائل PPE تتـراوح من وحدة تنفس صناعى كاملة وحتى الملابس غير المنفذة للمبيد (أحذية – أفرولات – قفازات) وحتى الأفرولات المغطاة والجوارب والأحذية .

٥- فتـرة معـاودة الدخول والإعلان : المعلومات المنشورة تخبر العمال بالتوقيت الآمـن لمعـاودة دخـول الحقل المعامل بالمبيد . هذه الفترة تتفاوت من أربعة ساعات للمواد غير السامة وحتى عديد من الأيام للمركبات السامة الأكثر ثباتا . يجـب أن تعلق وتنشر فترة معاودة الدخول وتلاحظ . أى فرد يدخل الحقل قبل توقـيت فتـرة معـاودة الدخـول عليه أن يلتزم بارتداء جميع الملابس الواقية الشخصية PPE كما هى مدونة على البطاقة .

٦- حواجـز اللغـة : البطاقة الاستدلالية المطبوعة بلغة غريبة عن عمال الزراعة يجـب أن تتـرجم وتسـتقرأ لهؤلاء العمال . الشكل (٧-٣٣) يوضح متطلبات الاستخدام الأمثل للمبيدات والممارسات المرفوضة.

القائمون بالخلط والتحميل والتطبيق Mixer / loaders and applicators

العمـال المشتركون فى تحميل وخلط المبيدات يتعرضون لأعلى خطر من المبيدات المركزة ومن ثم يكونون فى حاجة ضرورية لمعايير ومقاييس أمان جيدة ومشددة . الدلائل الخاصة بالأمان تتضمن الاعتبارات التالية :

١- يجـب تـزويد العمال بالملابس المناسبة لحماية الجسم ووسائل الأمان بواسطة صـاحب المـزرعة كمـا يجـب ارتدائها بواسطة المستخدمين . على صاحب المزرعة أن يقدم كذلك كل متطلبات الغسيل وتغيير الملابس .

٢- يجـب أن يقـدم صاحب العمل التدريب المناسب للعمال كما يجب أن يتم توثيق التدريب فى سجلات رسمية قانونية .

٣- يجـب على صاحب العمل أن يقدم أساس الاختبار القياسى لنشاط إنزيم الكولين إستريز للعمال الذين يستخدمون أنواع معينة من المبيدات .

٤- كـل المبـيدات السائلة عالية السمية (المرتبة I) يجب أن تدخل فى الرشاشة باسـتخدام نظام تحميل مغلق كذلك الذى تم تطويره فى ولاية كاليفورنيا . هدف هـذه الأنظمـة السماح بنقل المبيد دون حدوث أى تعرض مباشر من قبل القائم بالخلط والتحميل للمبيد .

عمال المزرعة Field Workers

هــؤلاء العمـــال تقلـــيديا لا يتعرضون لمركزات المبيدات ولكنهم قد يتلامسون مع مخلفات الرش على امتداد فترة طويلة . الدلائل الخاصة بحماية عمال المزرعة فى الغالب تعضد بالقانون ولكنها يجب أن تتضمن النواحى التالية :

١- فتـــرات معـــاودة الدخول الأمن بناء على سمية وكميات مخلفات المبيدات التى تتحـــرر مـــن على السطوح المعاملة وهو الوقت الذى يكون عنده معاودة دخول الحقـــول المعاملـــة آمنا ومعروفا ومحددا . الوقت الأدنى لمعاودة الدخول أربعة ســـاعات ويمكـــن أن تمـــتد لأيـــام عديدة مع المركبات الأكثر ثباتا السامة على الإنسان . فترات معاودة الدخول الطويلة قد تسبب مشكلة لجمع المحاصيل القابلة للفساد والتلف والتى لا تخزن جيداً .

٢- مطلوب ملاحظات شفوية وكتابية عن المساحات المعالجة .

٣- يجـــب تعليق علامات التحذير حول الحقول المعاملة بما يوضح المبيد المستخدم وقيود معاودة الدخول ومدة دوامها .

المرضية من المبيدات Illnesses from pesticides

فـــى الـــولايات المـــتحدة الأمريكية تشير الإحصائيات إلى أن الموت بسبب حوادث التسمم العرضى من المبيدات قليل . معظم الوفيات المرتبطة بالمبيدات تكون من الانتحار والقليل منها يرجع إلى جرائم القتل . كما لوحظ قبلاً فإن الموت بسبب التسمم من المبيدات فى الدول الأقل نمواً وتقدماً شائعاً .

درجـــة المرضـــية فـــى العمال بسبب التسمم بالمبيدات يصعب تقديرها لأن البيانات المتوفـــرة تمـــثل مشكلة . المراكز القومية لمكافحة السموم تشير وثائقها إلى أن حدوث ما يقـــارب ١٧٠٠٠ حالة مرضية تحفز بالمبيدات فى أمريكا سنوياً . لقد قدرت هيئة الصحة العالمـــية أن مـــا يقـــرب مـــن مليون من البشر فى الدول النامية الأقل تقدماً يعانون من المرضـــية المحفـــزة بالمبيدات كل سنة . هذه البيانات غير دقيقة وبسبب صعوبات تحديد المســـبب الفعلـــى للمرضية فإن المرضية لا تسجل والمرضـــى أو العمال لا يتطلعون لأية مساعدات طبية .

حماية المستهلك Consumer protection

الهدف الرئيسى من تشريعات المبيدات التأكيد على أنه لا توجد مخلفات غير مقبولة مـــن المبـــيد فى الغذاء. لتحقيق هذه الغاية تقوم هيئة الغذاء والدواء الأمريكية USFDA بإجراء جمع عينات بشكل روتينى من المنتج لتقدير كمية مخلفات المبيد الموجودة ولمعرفة مـــا إذا كانـــت المخلفـــات تـــزيد عن الحدود المسموح بها وتجرى نفس النهج فى ولاية كاليفورنيا حيث تجرى هذه الاختبارات .



شكل (١-٣٣) : الاستخدام الأمثل للمبيدات مع الممارسات المرفوضة تجنبا لحدوث أية أضرار أو حوادث تسمم للعاملين بالمبيدات .

السماح في مخلفات الميد في المنتج الزراعي يبنى على أساس مخلفات المبيد المقبولة وتقـــدم حمايـــة للمستهلك من المبيدات في الغذاء . المخلفات تعنى كمية المبيد المتبقية في المنـــتج عـــند الحصاد . السماح هو أقصى كمية من مخلفات المبيد التي توجد شرعياً عند الحصـــاد معبراً عنها بأجزاء في المليون ppm أو أجزاء في البليون ppb . لقد وضعت EPA حـــدود السماح واشترطت توفرها عند تسليم البطاقة الاستدلالية للتسجيل . السماح بالمخلفـــات مبنـــى علـــى المستوى عديم التأثير الملاحظ NOEL الذي يتم تحديده خلال الاختـــبارات التوكسيكولوجية . يوضع عامل الأمان ١٠٠ – ١٠٠٠ مرة أقل من NOEL ويســـتخدم في تحديد السماح بتواجد مخلفات المبيد . الميكانيكية التي عن طريقها السماح بالمخلفات مثيرة للجدل لحد ما لأن الكثير من رجالات التوكسيكولوجي يعتقدون أن إجراء الاختـــبارات على جرعات عالية من البطاطس على القوارض الميالة لحدوث السرطان قد لا تقـــدم بيانات تمثل نشاط الجرعات الواطية للمبيد في الإنسان . الناس الذين يخافون من المبيدات يعتقدون أن أي دليل عن مخلفات المبيد يكون مغالى فيه وكبير جداً . إضافة إلى هذا الجدل هناك ظاهرة Hormesis . الحكم على خطورة وفوائد المبيدات ليس بالأمر السهل ومن ثم تميل EPA إلى التقديرات المنخفضة .

حـــدود السماح بمخلفات المبيدات الموضوعة تستخدم كوسيلة أو أداة تعضيد للمبيد . مخلفات المبيد في المنتج عند الحصاد (غذاء آدمي أو أعلاف حيوانات) لا يمكن أن تزيد شرعياً أو قانونياً عن مستوى السماح بالمخلفات . أي مخلفات في المنتج من محصول غير مسجل عليه المبيد بمعنى عدم وجود حد سماح للمخلفات تعتبر غير قانونية .

تقصي مخلفات المبيدات في الغذاء Survey of Pesticide residues in food

تؤخذ عينات من المنتج من الحقول ومن مراكز توزيع المنتج ويتم تحليلها في معامل مرجعية متقدمة للكشف عن مخلفات المبيدات . التحليل قد يكون بغرض الكشف عن العديد مـــن المبـــيدات من السلع في الأسواق أو قد يعطى الحصر أولوية للمبيدات ذات المخاطر العالية . إذا أظهر التحليل أن مخلفات المبيد على المنتج تزيد عن حد السماح يجب سحب المنتج من وسيلة الشحن ولا يسمح ببيعه إلا إذا انخفضت المخلفات عن حد السماح . توقع غرامات كبيرة وتتخذ الإجراءات القانونية لكل من يخالف التشريعات خاصة المنتجين في حالـــة التأكد من وجود مخلفات خطيرة بسبب التطبيق الخاطيء المتعمد للمبيدات . يوجد القلـــيل من حالات انتهاك الحدود من المخلفات حيث وجد أن معظم تقديرات المخلفات في نطاق الحدود المسموح بها .

بـــيانات استكشاف مخلفات المبيدات بواسطة FDA ، ١٩٩٨ وكذلك برامج الرقابة CDPR عـــام ١٩٩٦ مدونة في الجدول (١-٥) وقد شمل الكشف ما يزيد عن ٢٠٠ من

المبـيدات وفي كاليفورنيا ركز الحصر على ٢٦ مبيد ذات اهتمام خاص بسبب التأثيرات الصحية .

جدول (١–٥) : نتائج استكشاف مخلفات المبيدات على المستوى الفيدرالى وفى ولاية كاليفورنيا

Table-5: Federal and California Pesticide Residue Analysis Results.

Level	No samples	No residues detected	At or below tolerance	Violative
		----- % of samples -----		
Federal (FDA)	3.597 (domestic)	64.9	34.3	0.8
	3.860 (import)	68.1	28.9	3.0
California (CDRR)	6.097 (marketplace)	60.4	38.1	1.5
	1.472 (priority)[1]	80.0	19.8	0.2

[1]All priority samples were from treated crops.
FDA data are for 1998 and California Department of Pesticide Regulation data are for 1996.

معظم العينات التى فيها مخلفات تساوى حد السماح أو أقل منه تكون أقل من ١٠% مـن المخلفات المحتملة . فى كاليفورنيا أو أن ٢٣% من العينات المدنسة وجدت محتوية على مخلفات المبيدات المسجلة بكميات تفوق حدود السماح ونسبة ١,٣% من العينات وجد بها مخلفات فى المحاصيل التى غير مسجل عليها هذه المبيدات .

مصادر الدراسات المرجعية والكتب والإصدارات الخاصة بالمبيدات

SOURCES AND RECOMMENDED READING

There are many books about the use of pesticides. The following are particularly useful. The pesticide manual: A World Compendium (Tomlin, 2000) is probably the most comprehensive listing of pesticide chemicals and their characteristics; it is undated periodically. The Pesticide Book (Ware, 1994) also provides general coverage of all pesticides. The Standard Pesticide User's Guide (Bohmont, 2000) and Agrochemical and Pesticide Safety Handbook (Waxman, 1998) provide thorough coverage of pesticide use and application, laws, and regulations. Botanical Pesticides in Agriculture (Prakash and Rao, 1997) is an extensive compendium of botanical pesticides and their

properties. Two compendia provide extensive coverage of the topic of biopesticides (Copping, 1998, Hall and Menn, 1999). For herbicides, the Weed Science Society of America's Herbicide Handbook (1994, 1998) is a particularly valuable reference for information on all aspects of chemistry, uses, toxicology, and fate in the environment. Many aspects on the chemistry, mode of action, and use of fungicides is covered in Fungicides in Crop Protection (Hewitt, 1998). Information on toxicology and environmental impacts of most pesticides is available at the ExToxNet websidte (2000). The following books deal with pesticide registration; Pesticides: State and Federal Regulation (Anonymous, 1987) and International Pesticide Product Registration Requirements: The Road to Harmonization (Garner et al., 1999). The book Chemical Pesticide Markets, Health Risks and Residues (Harris, 2000) documents pesticide nazards, with an emphasis on problems of pesticiede abuse in nonindustrialized countries. Books of historical interest that addressed concerns with pesticide use are by Carson (1962) and Van den Bosch (1978), and Hardin (1968) provided a classic paper on problems with protecting the environment.

Aspelin, A.L., and A.H. Grube. 1999. Pesticides industry sales and usage: 1996 and 1997 market estimates. Washington, D.C.: Biological and Economic Analysis Division, Office of Pesticide Programs, Office of Prevention Pesticides and Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency, ii, 39.

Bohmont, B.L., 2000. The standard pesticide user's guide. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, Inc., 544.

Bureau of National Affairs. 1987. Pesticides: State and federal regulation. Rockville, Md.: Bureau of National Affairs, Inc., 151.

Calabrese, E.J., and L.A. Baldwin. 1999. Reevaluation of the fundamental dose response relationship. BioScience 49: 625-732.

California EOA. 2001. California pesticide use summaries database, http://ucipm.ucdavis.edu/PUSE/puse1.html.

Carson, R. 1962. Silent spring. New York: Fawcett Crest, 304.

Fint, M.L., and P. Gouveia. 2001. IPM in practice; Principles and methods of integrated pest management, Publication 3418. Oalkland, Calif.: University of California, Division of Agriculture and Natural Resources, xii, 296.

Garner, W.Y., P. Royal, and F.Liem. 1999. International pesticide poroduct registration requirements: The road to harmonization. Washington, D.C.: American Chemical Society, xi, 322.

Hall, F.R., and J.J. Menn, eds. 1999. Biopesticides: Use and delivery. Methods in biotechnology, vol. 5. Totowa, N.J.: Humana Press, xiii, 626.

Hewitt, H.G. 1998. Fungicides in Crop Protection. Wallingford, Oxon, UK; New York: CABI Publishing, vii, 221.

Lyle, C. 1947. Achievements and possibilities in pest eradication. J. Econ. Entomol. 40: 1-8.

Marer, P.J., M.L. Flint, and M.W. Stimmann. 1988. The safe and effective use of pesticides, Oakland, Calif.: University of California Statewide Integrated Pest Management Project Division of Agriculture and Natural Resources, x, 387.

Prakash, A., and J. Rao. 1997. Botanical pesticides in agriculture, Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 480.

Van den Bosch, R. 1978. The pesticide conspiracy. Los Angeles, Calif.: The University of California Press, vxiv, 226.

Ware, G.W. 1994. The pesticide book, Fresno, Calif.: Thompson Publications, 386.

Waxman, M.F. 1998. Agrochemical and pesticide safety handbook Boca Ratonb, Fla.: Lew is Publishers, 616.

Weed Science Society of America. 1994. Herbicide handbook. Champaign, III.: Weed Science Society of America, x, 352.

Weed Science Society of America. 1998. Herbicide Handbook-Supplement to the seventh edition. Lawrence, Kans.: Weed Science Society of America. Vi, 104.

ثانيا : مدخل عن كيفية احداث المبيدات للفعل ضد الكائنات الحية :

مقدمة

١- الإثـــارة والمــتعة فـــى دراسة الجوانب المتعلقة بتأثيرات وسلوك المبيدات

كيفــية إحداث الفعل فى المبيدات فى منتهى الإثارة لأن الموضوع نفسه يغطى العديد مــن مجالات البيولوجي والكيمياء والكثير من النواحى العملية . لقد تطورت جميع فروع البيولوجي بشكل كبير منذ اكتشف وعرف مركب الددت وغيره من المبيدات المخلقة التى تــم إدخالها في السوق بعد الحرب العالمية الثانية . فى هذا الوقت لم تكن المعلوماتية عن العملــيات البيوكيميائـــية العاديـــة والفســـيولوجية معروفة بما فيه الكفاية لتمكين العلماء والدارســـين مـــن الفهم السليم لكيفية إحداث المبيدات للفعل فى الكائنات الحية عند الموقع المســتهدف أو امتصـــاص وتوزيـــع وانهيار هذه الكيميائيات فى البيئة المحيطة . تطور مقاومـــة معظم الأفات لفعل المبيدات كانت ممكنة التنبؤ بحدوثها فى ذلك الوقت حتى قبل التوســـع فـــى استخدام هذه المبيدات بدرجة كبيرة ولكن معرفة السرعة التى تطورت بها المقاومـــة ولأى درجة وصلت وبأى ميكانيكيات بيوكيميائية حدثت كانت من مهام الخبرة والبحث .

نحن نعرف الأن كيف تنتقل النبضات العصبية وكيف تقوم النباتات بتخليق الأحماض الأمينـــية وكيف تستطيع الفطريات غزو الأنسجة النباتية . لقد أصبحت أمهات الكتب التى تتـــناول مختلف فروع البيولوجيى عديدة وضخمة وبرغم هذا لم تستطيع أن تدلنا وتخبرنا أيـــن وكيف تتداخل المبيدات مع العمليات العادية . سوف نشير إلى سموم أخرى بخلاف المبيدات عرضياً عندما تستخدم كوسائل لتوضيح العمليات الطبيعية فقط . الغرض من هذا الكـــتاب محاولـــة استيضاح مقارن لبعض المعلوماتية عن العلوم البيولوجية وشرح النقاط والمواضـــع التى تؤثر عليها المبيدات . هذا يستدعى الإلمام بالحد الأدنى من المعرفة عن علـــوم الكيمياء الحيوية وفسيولوجيا الأعصاب والكيمياء الحيوية النباتية وغيرها للوصول إلـــى تفســـيرات واقعية عن العمليات الطبيعية التى يحدثها فيها خلل بفعل المبيدات . لفهم ســـمية أو توكســـيكولوجى المبـــيدات يكـــون من الضرورى بداية تعلم أساسيات الكيمياء العضـــوية والكيمـــياء الحيوية وجميع فروع المعرفة عن فسيولوجيا النبات والحيوان على المســـتوى الخلوى أو العضوى وعلم الايكولوجى والعلوم التطبيقية فى المجال الزراعى . تحقـــيق هـــذه الضـــروريات من المستحيلات ولكن هذه المعرفة ذات اهتمام كبير بالنسبة للدارســـين فى مجال العلوم التطبيقية مثل المبيدات . أضعف الإيمان قيام العلماء والبحاث بالرجوع إلى مراجعة علوم الكيمياء العضوية وعلوم الحياة والبيولوجى عندما يضطلعون

بأيـــة موضـــوعات أو نواحى عن المبيدات وغيرها من السموم خاصة ما يتعلق بإحداث السمية أم لا على الكائنات الحية المختلفة .

٢- المبيدات والرؤى والمعتقدات الجارية

خلال الفترة من ١٩٦٢ حتى ١٩٧٥ كان هناك جدل ساخن حول المبيدات . لقد كان لكــل إنســان فــى المجــتمع رأى خــاص ورؤية عن المبيدات . لم تكن هناك ضرورة للمعلوماتية عن الكيمياء والزراعة والتوكسيكولوجى وغيرها . لقد كان النقد نذير للخلاف الــذى تعاظم فى السبعينات عن الأمور البيئية . فى هذه الأيام كانت الكلمات مثل ملوثات Pollutants ، الاتســاخ البيئى Environmental contamination ، المبيدات الحيوية Biocides ، مبــيدات الآفات Pesticides ، ددت ، زئبق .... الخ مترادفات . لقد جمع الناس بين جميع الخصائص السالبة للمركبات المخلقة مع بعضها : لقد أطلق على الجميع مبــيدات حــيوية وكانــت تتميــز بالــثبات Persistent مــع مــيل للتــراكم الحــيوى Bioaccumulate وجميعها تدخل تحت مظلة المسرطنات Carcinogens . إن استقرار ووضــع النواحى العلمية والتكنولوجية كانت تمثل صعوبات بل تواجه صعوبات جمة كى تــتواكب مــع الكم الهائل من الآراء والرؤى عن المبيدات . لقد كان علم التوكسيكولوجى ومــازال مــن العلوم الأقل تطوراً ولتوضيح ذلك نضرب مثال بعمل الكبارى والمجالات الأخرى حيث يلعب تقويم الضرر والخطر دوراً حتمياً وضرورياً .

المبــيدات مــواد سامة تستخدم على النباتات والتى تعطينا الغذاء والطعام . لذلك لا يكون من الصعوبة بمكان فهم سبب التركيز الكبير من قبل عامة الناس على ماهية وكل ما يــتعلق بهذه المبيدات . لم تكن التشريعات والسيطرة على استخدام المبيدات متطورة كثيراً وفــى نفس الوقت كانت الحاجة لوسائل مكافحة الآفات عالية جداً ولكن تعداد سكان المدن المتنامــى كــان بعيداً لحد قليل عن هذا الواقع . بالطبع يجب ألا ننسى التفاؤل العالى جداً للعقــد الأول بعد الحرب العالمية الثانية . لقد كان التفاؤل عظيماً فى أن الددت والمبيدات الثابــتة الجديدة سوف تحل جميع مشاكل الأمراض التى تنقلها وتسببها الحشرات ومن ثم مــنع الفقد فى الغذاء بسبب الآفات الحشرية . لقد كان استخدام المبيدات غير مفيد وكانت المعارضــة قلــيلة . لقد كان كتاب راشيل كارسون " الربيع الصمت " ١٩٦٢ تحذير هام ويجب أن تعاد قراءته (مع الحذر والعناية) هذه الأيام .

الأن أصــبحت نظــم التشــريع القانونى للموافقة على المبيدات أكثر طلبا عما كان الوضــع فى سنوات التفاؤل الأولى . لقد أمكن استدلال على واقعية هذا الوضع من خلال الوضــع فى النرويج . فى عام ١٩٦٥ كان فرد واحد يعمل بعض الوقت يقوم بجمع جميع البــيانات عــن ســمية المبــيدات حتــى يقــوم بالنصح للسلطات الرسمية عن الموافقات والاســتخدامات الأمنة . الأن يود على الأقل دستة من رجالات التوكسيكولوجى وقليل من رجــالات الــزراعة يقومون بنفس العمل . يجب التحقق من أمان ومميزات المبيدات فى

الـزراعة قـبل الموافقة على السماح باستخدامها . الأن توجد لجنة من الخبراء المستقلين تقوم بتقديم النصح لوزير الزراعة .

٢-١- الحشـرة أو الفراشـة فـى الحسـاء (الشوربة) : مازالت مشكلة تواجد مخلفـات المبـيدات فى الغذاء محل جدل ونقاش واسع حيث أن العديد من الناس مازالوا يثقون بأن الخضراوات التى لم تعامل بالمبيدات تكون خالية من السموم وذات طعم أفضل كمـا تحتوى على فيتامينات أكثر ... الخ عما هو الحال مع المنتجات المعاملة بالمبيدات . هـذه الرؤى لا تتوافق مع التفكير الأكثر واقعية وعقلانية والعقليات العلمية . ولو أنه من الأهمـية بمكان لجميع الخبراء سواء كانوا ذات عقليات ضيقة التفكير أو عريضة ومتفتحة التفكير أن يكونوا على معرفة ودراية بالعوامل النفسية الهامة التى تحكم على وتحدد جودة الغذاء . على سبيل المثال لا يوجد من يرغب أو يقبل تناول الشوربة إذا وقعت فيها ذبابة أو حشرة طائرة . حتى لو أزيلت الحشرة من الشوربة بشكل مناسب وحتى لو أكد خبراء الـتغذية بـأن الحشرة سوف تزيد من القيمة الغذائية للشوربة من خلال إضافة فيتامينات وبروتينات لها فإن العديد بل معظم الناس سوف يرفضون تناول الشوربة .

المفهـوم الشـامل لـدى العامـة عن جودة الغذاء والبيئة الجيدة المريحة مبنى على الشعور والحس وليس على المعرفة الخاصة بالتراكيب الكيميائية واستقراءات العلاقة بين الجـرعة والاسـتجابة أو أيـة بيانات وثيقة الصلة بالموضوع . الطعام الذى لا يكون فى ملامسـة مع الكيميائيات المخلقة يجعل الشعور به أفضل كما أن المسطح الأخضر الخالى مـن القمامة المرئية أو غير المرئية يجعل المرء كثر سروراً وبهجة . نحن الخبراء يجب علينـا قـبول أن عامـة الـناس أنفسهم بما فيهم نحن نريد طعاماً بدون حشرات وبدون كيميائـيات مخلقـة وكذلك نفضل مسطحات خضراء ومتنزهات بدون عناصر مخلقة أو صـناعية . هـذه العاطفة غير العلمية تعتبر من القوى الدافعة الهامة لاستكشاف إمكانيات استخدام الطرق غير الكيميائية لمجابهة ومكافحة الآفات .

٢-٢- إنتاج الغذاء من خلال التقنية القليلة : توجد بعض الأسباب السياسية الكثيرة ضـد استخدام المبيدات . لقد تم تطوير معظم المبيدات فى صناعة الكيميائيات على نطاق واسع مع قليل من الاهتمامات السائدة . هذا التوجه ليس من اهتمامات الصناعات الصغيرة لأن كـم العمل وراء الحصول على كل مادة ضخم للغاية . بالإضافة إلى ذلك فإن أنشطة الاحـتكار وعملـية التسـويق الشاملة خارج اهتمامات رجل الأعمال الصغير البسيط أو المخترع مثل بيتر سمارت ....

تطـور وإنـتاج المبيدات قد يوصف ويقسم على أنه ذات تقينات عالية ومتقدمة وأن اسـتخدام هـذه المنتجات لا يطابق دائماً الأفكار المتغيرة حول الطريق الأفضل والحقيقى للحـياة . بالإضـافة إلى ذلك فإن الاعتماد السياسى والاقتصادى للشركات العالمية القوية ذات الـنفوذ يسـتحيل أن يتم السيطرة عليه بواسطة المؤسسات الديموقراطية ومن ثم قد

تكـــون فـــى وضع يتسم بالمخاطرة فى نهاية المطاف . زراعة وإنتاج الخضراوات دون اســـتخدام الكيميائيات المخلقة السامة التى تنتج بواسطة الشركات العالمية المتعددة الأنشطة ذات الـــنفوذ يضفى شعور بالأفضل والامان . لقد تم التعبير عن هذه الرؤى فى السبعينات وفـــى الـــوقت الـــراهن تبدو خارج نطاق الفترة الحالية لأن العديد من المنتجات الأخرى تســـتخدم فـــى كـــل حياتـــنا اليومـــية (التليفونات الخلوية المحمولة ، الحاسبات الآلية ، البوليمـــرات .... وغيرها) وجميعها ذات تقنيات عالية ومتطورة . هذا ولو أن الزراعة العضوية وذات الديناميكية الحيوية بدون المبيدات والمضادات الحيوية (الداجنة) أصبحت أكثـــر شـــيوعاً وفـــى زيادة مضطردة . بالإضافة إلى ذلك فإن العامة لم يستقبلوا استخدام النباتات المهندسة وراثياً بحماس .

خلاصـــة القـــول : أن إلمـــام عامة الناس بالتأثيرات الجانبية السالبة الممكنة لإنتاج المبـــيدات أدى بـــدون شـــك إلى الطلب الكبير على تحمل مسئوليات صناعة الكيميائيات والـــتعقل أو الحذر كبير للجانب المرتبط بالمزارعين والتشريعات المتشددة . هذا ولو أن المبـــيدات حســـنت وبالتأكيد من حياتنا بكونه من الوسائل العريضة التى تساهم فى إنتاج الغذاء وكذلك فى مجابهة والسيطرة والقضاء على الأمراض التى تنقلها الحشرات .

٣- سوق كبير

٣-١- عـــدد الكيميائيات التى تستخدم كمبيدات للآفات : كتيب الوجيز فى المبيدات Pesticide Manual مـــن عـــام ١٩٧٩ (C. Worthing -الطبعة السادسة ، المجلس البريطانى لوقاية المزروعات) عدد ٥٤٣ مادة فعالة . ما يقرب من ١٥٠ من هذه المواد الفعالـــة كانـــت مـــن المبـــيدات الحشرية الفوسفورية العضوية و ٢٥ مادة من مجموعة الكاربامات تستخدم فى مكافحة الحشرات . إصدار هذا الموجز عام ٢٠٠٠ (T.Tomlin ، الطبعة الثانية عشرة) وصف ٨١٢ مبيد من بينها ٥٩٨ تم إحلالها . الآن تمت الموافقة علـــى ٨٩٠ مـــادة كيميائـــية مخلقة كمبيدات على مستوى العالم وتم تقدير عدد المنتجات الموجـــودة فـــى التســـويق بحوالى ٢٠٧٠٠ منتج . مازالت المبيدات الحشرة الفوسفورية العضـــوية تمثل المجموعة الأكبر من المبيدات الحشرية وتبعاً للكتيب الموجز فإن حوالى ٦٧ مـــادة فعالة توجد فى الأسواق ولكن مركبات البيرثريودز تتزايد أهميتها يوماً بعد يوم مـــن خلال ٤١ مادة فعالة . مثبطات فقد المثللة الاستيرودية (BMI's) تمثل المجموعة الرئيسية من المبيدات الفطرية (٣١) . مثبطات عملية البناء الضوئى (الترايازينات ١٦ ، الـــيوريا ١٧ ، والمجاميع الصغرى الأخرى) والأحماض أريلوكسى الكانويك التى تحاكى الأكســـين (٢٠) مازالـــت شائعة جداً كمبيدات حشائش ولكن العديد من المثبطات متناهية الفاعلية لتخليق الحمض الأمينى (مثل سلفونيل يوريا ٢٢٧) أصبحت أكثر أهمية .

مـــن المثيـــر للاهتمام دراسة قوائم المبيدات التى بيعت عام ١٩٤٥ أو ما قبل ذلك . زرنـــيخات الرصاص ، أملاح السيانيد ، نيكوتين ، نيتروكريزول ، كلورات الصوديوم تم

بـــيعها فى ذلك الوقت دون أية قيود.. لقد كان العالم فى حاجة ماسة وشديدة لمبيدات آمنة وفعالـــة مـــثل الـــددت . هذه المادة الجديدة الخيالية بدأت فى الظهور فى قوائم المبيدات الموافـــق علـــيها تحت أسماء مختلفة (جيسارول ، بوكسول ، نبتاكلورو داى فينيل اثيان .....الخ) فى ذلك الوقت .

مبـــيد الحشائش ٤,٢ – د حصل على نفس الموقف حيث كان مبيد الحشائش الحقيقى الأول الفعال الذى جعل من ميكنة الزراعة ممكنة . اكتشاف ٤,٢ – د كمبيد حشائش خلال الحـــرب العالمـــية الثانية رسخ التقدم الوحيد والأعظم فى علم مكافحة الحشائش والمردود المعنوى الكبير فى الزراعة .

٣-٢- كميات المبيدات المنتجة : لقد تم إنتاج المبيدات الفعالة الناتجة بكميات طائلة . لقـــد تم تقدير أنه فى الفترة ما بين ١٩٤٣ وحتى ١٩٧٤ وصل إنتاج مبيد الددت وحده علـــى مستوى العالم ٢,٨ × ١٠^٩ كجم (Woodwell et al./1971) لقد كان الددت أول مبـــيد مخلق فعال وكان يمثل جميع الخصائص الجيدة للمبيد الحشرى يتصورها أى إنسان فـــى ذلـــك الوقت . المركب شديد الثبات كما أن معاملة واحدة فقط قد تكون كافية لتحقيق مكافحة جيدة للآفات الحشرية . لقد كان المركب رخيص فى تكلفة الإنتاج كما كان ومازال ذات ســـمية منخفضـــة علـــى الأدميـــين ولكنه شديد الفاعلية ضد معظم إن لم يكن جميع الحشرات . لقد كان الددت وسيلة متناهية الفاعلية فى حملات القضاء على مرض الملاريا . مـــع نهايـــة الحـــرب العالمية الثانية تم استخدام الددت فى مكافحة الأمراض التى تنقلها الحشرات وكذلك للقضاء على الآفات الحشرية الزراعية والمنزلية مثل الذباب وبق الفراش . لقـــد وصـــل الإنـــتاج أقصاه عام ١٩٦٣ حيث كان ٨,١٣ × ١٠^٧ كيلوجرام فى أمريكا وحدها . لقد أدى المنع والتقييد إلى خفض حجم إنتاج هذا المبيد الأول والفعال . فى الوقت الـــراهن تـــم توقيع المعاهدات الدولية التى تقيد استخدام الددت فى تطبيقات قليلة جداً فى مكافحة ناقلات الأمراض .

لـــم يعد الددت ذات أهمية كبرى كمنتج فى الناحية التجارية . لم يعد هناك أية حماية للملكـــية لهـــذا المـــركب. بســـبب المشاكل البيئية أصبحت فوائد الددت محدودة للغاية . بالإضـــافة إلـــى ذلـــك فإن تطور مقاومة الحشرات لفعل الددت على مستوى العالم قيدت استخداماته .

مـــع هذا فإن المبيدات أصبحت فى الوقت الراهن جزء مكمل للإنتاج الزراعى على مســـتوى العـــالم وقـــد قـــدر أنها أصبحت تمثل ما يقارب ٤,٥% من التكاليف الإجمالية للمزرعة فى الولايات المتحدة الأمريكية . لقد وصل متوسط استخدام المبيدات فى أمريكا مـــا يـــزيد عن ٠,٥٤٤ × ١٠^٩ كيلوجرام من المواد الفعالة عام ١٩٩٧ وهذه تمثل زيادة سعرية ١١,٩ بليون دولار بينما وصل الإنتاج العالمى من المبيدات عام ١٩٩٥ ما يقارب ٢,٦ × ١٠^٩ كيلوجـــرام مـــن المواد الفعالة . من المبيدات السوبر شديدة الفعالية الجديدة

تشـــمل مبـــيدات الحشـــائش مـــثل الجلوفوســـينات والجيلفوسات ومبيدات الحشرات مثل البيرثريودز المخلقة والتى تستخدم بحجوم منخفضة جداً .

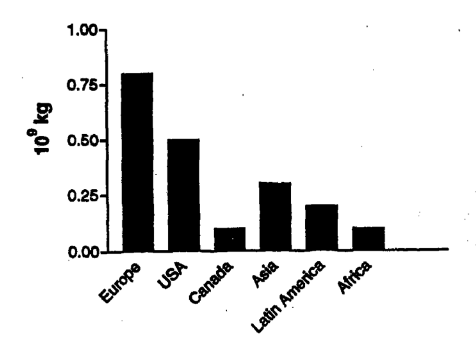
عـــندما تحسب قيمة المبيدات المنتجة بالدولار الأمريكى يتضح أن مبيدات الحشائش تسود السوق كما فى الجدول التالى عن المبيعات .

النسبة المئوية للمبيعات	
مبيدات الحشائش ٤٧,٦%	المبيدات الفطرية ١٧,٤%
المبيدات الحشرية ٢٩,٤%	مركبات أخرى ٥,٥%

لقـد اسـتخدمت مبيدات الحشائش فى ٩٢ – ٩٧% من المساحات المزروعة بالذرة والقطـن وفـول الصـويا والموالح وثلاثة أرباع مساحات الخضراوات وثلثى المساحات المزروعة بالتفاح والفواكه الأخرى .

دول أوربـــا الشمالية تعانى من قليل من الأفات الحشرية فى الزراعة وعدد قليل جداً مـــن الأمراض الأدمية والبيطرية التى تنتقل بواسطة الحشرات . توجد قيود ضد استخدام الطائـــرات لرش المبيدات الحشرية فى الغابات والزراعات . المبيدات الحشرية من حيث الحجم أقل كثيراً من مبيدات الحشائش .

٧٨% مـــن المبيدات التى تستخدم فى العالم كانت من نصيب الزراعة وتمثل أوربا وأمـــريكا واليابان أكبر الأسواق خاصـة مع مبيدات الحشائش بينما المبيدات الحشرية تسود أســـواق أسيا وإفريقيا وأمريكا اللاتينية . الشكل (١-٣٤) يوضح الكميات التقريبية للمواد الفعالة فى مختلف مناطق العالم .



شكل (١-٣٤) : كميات المواد الفعالة من المبيدات فى المناطق المختلفة من العالم

(From data in Board on Agriculture and Natural Resources and Board on Environmental Studies and Toxicology , C.O.L.S. 2000 . The Future Role of Pesticides in U.S. Agriculture / Committee on the Future Role of Pesticides in U.S. Agriculture. 301 pp.)

السوق العالمى للمبيدات الكيميائية وصل لحوالى ٣١ بليون دولار أمريكى تزداد بمعدل ١ - ٢% سنويا ولقد قدرت تكاليف تطوير مبيد واحد جديد بحوالى ٨٠ مليون دولار فى عام ١٩٩٩ ومتطلبات البحوث التوكسيكولوجية لمركب واحد جديد هى السبب الأكثر أهمية لهذه التكلفة العالية . بالطبع فإن تطوير مبيد جديد يكون أرخص كثيراً عندما يكون معروفا كيفية إحداث الفعل . لذلك يكون من غير المدهش أن المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية ومبيدات الحشائش من مشتقات اليوريا الجديدة تسوق كل عام . البيرثريودز تكون المجموعة الجديدة التى لها سمعة مشابهة . كيفية إحداث الفعل المؤكدة ظلت لفترة طويلة غير معروفة ولكن فى محطة تجارب روثامستيد وغيرها من المعاهد الأخرى تم إجراء دراسات أساسية عن العلاقة بين التركيب والفاعلية مما جعل فى الإمكان تطوير مركبات فعالة أكثر .

٣-٣- **التسويق** : عدد قليل جداً من شركات الكيميائيات الزراعية متعددة الجنسيات تسود السوق . بسبب التكامل الرأسى والأفقى أصبح عدد الشركات فى تناقص سنة بعد أخرى . على سبيل المثال فإن الشركة السويسرية سيبا وجايجى اندمجت وأصبحت سيبا - جايجى ثم اندمجت هذه الشركة مع شركة ساندوز وكونت شركة نوفارتس واندمجت مع

شـــركة أســـترازينيكا لتكوين شركة سينجينتا . لقد اندمجت شركة أجرو إيفو مع رون – بـــولانك وكـــونت شـــركة أفينتس . العصر الجديد للتكنولوجيا الحيوية والتى بدأت سوف تســـرع مـــن هـــذه العملية . سوف تحاول الشركات الغزو والسيطرة على سوق التقاوى للمحاصيل المهندسة وراثيا المقاومة للآفات الحشرية والأمراض أو تكون متحملة لمبيدات الحشـــائش . مـــن الجديـــر بالذكر أن الدول العديدة مثل الهند والبرازيل والصين وجنوب إفـــريقيا عـــندها منتجـــين كبار للمبيدات . فى الغالب تقوم هذه الشركات بإنتاج المبيدات القديمة بدون أية حماية لبراءة الاختراع والاحتكار وتنتج المبيدات والتى ولأسباب مختلفة لـــم تعد محل موافقة السوق الأمريكية والأوربية . من الأمثلة المبيد الحشرى الفوسفورى العضوى شديد السمية مونوكروتوفوس الذى تم شطبه فى أمريكا عام ١٩٨٨ ولكنه مازال ينتج ويستعمل في أسيا .

٣–٤– الدســـتات القـــذرة : Dirty dozens معـــدل الفائـــدة أو العائد لأى مركب تتناقص باضطراد السنين بسبب تطوير مركبات منافسة جديدة وبسبب أن المقاومة قد تقيد مـــن فوائده وبسبب ظهور بيانات جديدة عن السمية البيئية أو السمية على الإنسان . العديد من الهيئات التى تشارك فى المشاكل البيئية تحاول إسراع العملية وتحفيز الإنتاج الزراعى بدون استخدام المبيدات . من الأكثر شيوعاً وضع قوائم بالدستات القذرة كما فى المركبات التـــى تعتبـــر شديدة الضرر على الصحة العامة أو البيئة . فى الغالب فإن هذه المواد تم إيقافهـــا بالفعـــل ولم تعد تتمتع بأى نوع من الحماية . على سبيل المثال فإن القائمة التالية التـــى وضـــعت علـــى شـــبكة المعلـــومات الخاصـــة بالمبـــيدات والموجودة عل الموقع http://www.ppn-uk.org/briefing/SIDA_FIL/Chap1.html . لقـــد أضـــيفت للقوائم سنة التسويق والحصول على الحماية . جميع المواد أقدم من ٣٠ سنة . العديد من هذه المركبـــات وضـــعت فعلاً فى قائمـــة المبيدات الممنوعة تبعاً لكتيب موجز المبيدات (١٩٩٤ وما بعد ذلك) ولم تعد تلقى أى اهتمام هذه الأيام (جدول ١–٦) .

جدول (١-٦) : قائمة الدستات القذرة الموجودة على شبكة المعلومات الدولية

Dirty – Dozen List Found on the Internet

Substance	Year of Marketing I Patenting
Aldicarb	1965
Aldrin	1948
Amitrol	1955
Binapacryl	1960
Camphechlor	1947
Chlordane	1945
Chlordimeform	1966
Chlorobenzilate	1952
Chlorpropham	1951
DBCP[1]	1955
DDT	1942
Dieldrin	1948
Dinoseb	1945
EDB[2]	1946
Endrin	1951
Ethylene oxide	1935
Fluoroacetamide	1955
Heptachlor	1951
Hexachlorbenzene	1945
Hexachlorocyclohexane (mixed isomers)	1940
Isobenzan	1957
Lindane	1942
Mercury compounds	?
Methamidophos	1970
Mirex	1955
Monochlorophos	1965
Paraquat	1958
Parathion	1946
Parathion – methyl	1949
Pentachlorphenol	1936
Phosphamidon	1946
Propham	1946
2,4,5 – T	1944

Source : http://www.pan-uk.org/briefing/SIDA_FIL Chap1.html.

1- 1,2 dibromo -3- chloropropane .

2- Ethylenedibromide .

اهتمام العامة ومجاميع الضغط قد تسرع من التغير نحو مبيدات أفضل وأكثر أمانا . شـــركات الكيميائيات الزراعية سوف تتحول فى اتجاه تطوير المبيدات الأقل خطورة ومن ثــم فهـــى واجـــبة التشجيع . الكثير من المنتجين الأكفاء لديهم المعدات والإمكانيات التى تســتخدم لإسراع عملية التغيير هذه . منذ عام ١٩٩٣ بدأت وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA) بـــرنامج اســـتعراض مرجعـــى سريع لتحديد ما يمكن تقسيمه على أنه فى نطاق المبـــيدات قليلة الخطر . هذا الاستعراض المرجعى السريع يخفض الوقت اللازم للتسجيل لأكثر من النصـف .

من المثير للاهتمام دراسة المعايير التى وضعت بواسطة وكالة EPA عن المبيدات قليلة الخطورة لأنها تعتبر دليل هام عن أساسيات تطوير مبيدات جديدة : المبيد ...

- يجـــب أن يكـــون قليل الضرر والتأثير على صحة الإنسان وتكون سميته على الثدييات قليلة جداً .
- يكون له سمية أقل من أقرانه من البدائل .
- يمكن أن يحل محل الكيميائيات التى لها اهتمامات مؤثرة على صحة الإنسان أو تقلـــل مـــن التعرض للخلاطات والروافع والمستخدمين بالتطبيق والعمال الذين يعاودون دخول الحقول المعاملة .
- يمكـــن أن تقلـــل من التأثيرات على الكائنات غير المستهدفة (مثل نحل العسل والطيور والسمك) .
- قد تكون أقل تأثيرا على اتساخ الماء الأرضـى .
- يمكن أن تقلل عدد التطبيقات عما هو الحال مع البدائل .
- قد تكون أقل ميلاً لتطوير مقاومة الأفات له (لها كيفية إحداث فعل جديدة) .
- يكون لها توافق عالى مع إدارة السيطرة المتكاملة على الأفات .
- تكون ذات كفاءة زائدة .

يـــوجد الأن حوالـــى ٢٠ مـــن المبيدات قليلة المخاطر مسجلة فى الولايات المتحدة الأمـــريكية مقســـمة على النحو التالى : مبيدات حشائش (٥) ، مبيدات حشرية (٨) ، طارد للطيور (١) ، منشط نباتى (١) . يعتمد كيفية إحداث الفعل لهذه المركبات على أساسيات جديدة . معظم هذه المركبات مدونة فى الجدول (١-٧) مع سنة التسجيل .

جدول (١-٧) : قائمة بالمبيدات قليلة المخاطر المسجلة فى أمريكا وكيفية إحداث الفعل

المبيد	كيفية إحداث الفعل	سنة التسجيل
	مبيدات الحشائش	
Imazapic	مثبط لإنزيم أسيتو لاكتات سينسيز (١٩٩٧) ALS	١٩٩٧
Imazamox	مثبط لإنزيم أسيتو لاكتات سينسيز (١٩٩٧) ALS	١٩٩٧
Iarfentrazone	مثبط لأنزيم بروتوبور دنيرنوجين أوكسيديز مما يسبب خلل فى الغشاء (١٩٩٦)	١٩٩٦
Diflufenzopyr	يثبط ميكانيكية نقل الأوكسجين (١٩٩٩)	١٩٩٩
Dimethenamidep	يثبط الانقسام الخلوى	١٩٩٩
	المبيدات الحشرية	
Diflubenzuron	مثبط لتخليق الكيتين	١٩٩٨
Hexaflumeron	مثبط لتخليق الكيتين	١٩٩٤
Pymetrozine	مانع للتغذية	١٩٩٩
Tebufenozide	الارتباط لموقع ارتباط هورمون الانسلاخ (إيكديسون)	١٩٩٢
Pyriproxyfen	يثبط عملية نشوء الأجنة	١٩٩٨
Spinosad	ينشط مستقبل نيكوتينيك أسيتايل كولين	١٩٩٧
	المبيدات الفطرية	
Azoxystrobin	سد النقل الالكترونى بين السيتوكروم (بى) والسيتوكروم (C1) فى الميتوكوندريا	١٩٩٧
Cyprodinil	يثبط تخليق الميثيونين	١٩٩٤
Fludioxonil	قد يثبط فسفرة الجلوكوز	١٩٩٣
Metalaxyl – M	يثبط تخليق الحامض النووى RNA الريبوسولى فى الفطريات	١٩٩٦

٤- التسمية والتعريف والمصطلحات

٤-١- السمية والسمية الايكولوجية والسمية البيئية : لقد استخدمت الكلمة اليونانية ToŚi kou (توكسـيكون Toxicology) أشتقت هذه الكلمة واستخدمت للتعبير عن اسم العلـم الخـاص بالأدوية الأدمية التى تصف تأثير السموم على الإنسان . التعريف يشمل الامتصـاص والإخـراج وتمثـيل السموم (حركية السموم Toxicikinetics) وكذلك الأعـراض وكـيف تتطور (ديناميكية السموم Toxicodynamics) . يمكن القول بأن ديناميكـية السموم تدلنا على ماذا تفعل السموم فى الكائنات الحية أما حركية السموم تعبر عـن مـاذا يفعـل الكائن الحى بمادة السم . التوكسيكولوجى يشمل كذلك التشريعات التى تعضـد لحماية البيئة وصحة الإنسان وضرورة إجراء تقويم المخاطر لهذا الغرض . الأن لـم يعد المشتغل بالسموم Toxicologist مجبرا على العمل بالنوع Homo sapiens أو الكائنات المنمذجة مثل الجرذان ولكنه يعمل على كل أنواع الكائنات .

التسـمية " السمية الايكولوجية Ecotoxicology " تم تعريفها على أنها العلم الذى يضـطلع بفعـل الكيميائـيات والوسـائل الطبيعية على الكائنات الحية ومجاميع الكائنات والمجتمعات داخل النظم البيئية المعروفة. هذا العلم يشمل نقل المواد والتداخلات مع البيئة (Hodgson وآخرون ، ١٩٩٨) . التسمية " السمية البيئية Ecotoxicology " تستخدم فـى بعض الأحيان كمرادف للتوكسيكولوجيا البيئية Environmental toxicology ولو أن الأخيـرة تتـناول كذلك تأثيرات الكيميائيات البيئية وغيرها من المواد والوسائل على الإنسـان . بسـبب أن المركب الكيميائى الأساسى والعمليات الطبيعية وراء التداخل بين الجزئيات الحيوية Biomolecules والكيميائيات تعمل باستقلالية عن نوع الكائن الحى لا يكون ضروريا عمل تقسيم صارم وقاطع بين الفروع المختلفة من التوكسيكولوجى .

٤-٢- المبـيدات ، المبـيدات الحيوية ، الأسماء الشائعة والكيميائية والتجارية :
المبـيدات عبارة عن كيميائيات طورت وأنتجت خصيصاً كى تستخدم فى مكافحة الأفات الزراعية وتلك التى لها علاقة بالصحة العامة وزيادة إنتاج الغذاء والألياف وتسهيل الطرق الـزراعية الحديثة . المضادات الحيوية التى تستخدم فى مكافحة الكائنات الدقيقة لا تدخل فـى هـذا المجـال . فى العادة تقسم تبعاً لنوع الآفة (مبيدات فطرية ، مبيدات طحالب ، مبـيدات حشرية ، مبيدات نيماتودية ، مبيدات قواقع) وهى تستخدم فى المكافحة . عندما تستخدم الكلمة مبيد Pesticide بدون أى تحوير فإنها تعنى المادة المخلقة بواسطة الإنسان . المبـيد النباتى Plant pesticide تعنى المادة التى تنتج طبيعيا بواسطة النباتات وتحميه وتدافع عنه ضد الحشرات والميكروبات المرضية والمادة الوراثية المطلوبة للإنتاج .

المسمى مبيد حيوى Biocide لا يستخدم كثيراً فى المراجع العلمية . قد تستخدم مع المواد التى تحدث سمية وتقتل العديد من صور الحياة المختلفة . أملاح الزئبق (Hg^{++})

قــد يطلــق عليها مبيدات حيوية لأنها سامة على الكائنات الدقيقة والحيوانات والعديد من الكائــنات الحــية الأخرى ولو أن الددت ليس مبيد حيوى بسبب التخصصية تجاه الكائنات الحية على الجهاز العصبى (الحيوانات) .

في بعض الأحيان قد تستخدم الكلمة على أنها مسمى تجميعى للتعبير عن المواد التى تطــور عــن قصــد للاستخدام ضد الكائنات الضارة . فى التشريع الخاص بدول الاتحاد الأوربى (EU Biocidal Produats Directive 98 / 8 / EC) ذكر التعريف التالى :

" التشـــريع الجديد وصف المبيدات الحيوية Biocides على أنها تجهيزات كيميائية تحتوى على واحد أو أكثر من المواد الفعالة التى تستهدف مكافحة الكائنات الحية الضارة بواسطة الوسائل الكيميائية أو الحيوية ولكنها لا تتضمن الوسائل الطبيعية . تقسيم المبيدات الحـــيوية يشمل أربعة مجاميع رئيسية هى : المطهرات والمبيدات الحيوية العامة والمواد الحافظة ومكافحة الآفات والمبيدات الحيوية الأخرى وهذه تقسم إلى ٢٣ مرتبة منفصلة "

المبـــيدات التى لها واحد أو أكثر من الأسماء القياسية Standard name وواحد أو أكثــر مـــن الأســـماء الكيميائية . الشركات المختلفة تعمل منتجات بأسماء تجارية مسجلة Trade name . هـــذه الأسماء يجب أن تختلف عن الأسماء القياسية ولكن يجب الموافقة علـــيها كـــذلك . صناعة الكيميائيات تستخدم بشكل متكرر أسماء كوديـــة لمنتجاتها . فى ألمانـــيـــا على سبيل المثال مازال الفلاحون القدماء يعرفون الباراثيون بالرقم الكودى E-605 والـــذى اســـتخدم بواســـطة شـــركة Bayer chemie قبل إعطـــاء الاسم القياسى والـــتجارى للمـــركب D,o- diethyl paranitrophenyl phosphorothioate الاســـم الكيميائى معقد جداً ويصعب استقراؤه حتى للكيميائى . الصيغة الكيميائية فى الغالب أكثر بســـاطة وقد تعطى بعض الدلالات عن خصائص المركب حتى للشخص ذات المعلوماتية المحدودة عن الكيمياء .

واحد أو أكثر من الهيئات القومية للقياسية والهيئة الدولية للمواصفات القياسية وافقت علـــى الأسماء القياسية . الأسماء الكيميائية تحدد تبعاً لقواعد الاتحاد الدولى للكيمياء النقية والتطبيقـــية (IUPAC) أو تـــبعا لمختصرات الكيمياء . ما يطلق عليه رقم التسجيل فى خـــدمات المستخلصـــات الكيميائـــية (Chemical Abstracts Services Registry Number CAS – RN) يعتبـــر الرقم الذى يجعل من السهولة إيجاد المركب أو المنتج فى قواعد المعلومات من الملخصات الكيميائية Chemical Abstracts . الأسماء القياسية ينظر إليها كأسماء عادية ولكن منتجات المبيدات تباع تحت الأسماء التجارية والتى تعامل على أنها الأسماء الملائمة مع الحرف الأول الكبير . نحن نستخدم الأسماء المختلفة للمبيد الفطرى على النحو التالى :

Common Names

British Standards Institution	Captan
International Organization for Standardization (French spelling)	Captan
Japanese Ministry for Agriculture , Forestry and Fishey	Captan
South Africa	Captan
Norsk sprakrad (Norwegian standard)	Kaptan

Chemical Names

Chemical Abstracts (CA)

3 a,4,7,7a – tetrahydro -2 – (trichloromethyl) thioj-1H-isonindole-1,3 (2H)-dione

Jnternational Union of Pure and Applied Chemistry (UPAC)

N- (trichloromethylthio) cyclohex -4- ene – 1,2 – dicarboximide

Trade Names

Captan, Captec, Merpan, Orthocide, Phytocape, etc.
(as many as 38 different trade names and chemical names have been recorded for this substance alone)

Chemical Abstracts Services Registry Number (CAS-RN)

133-06-2

Various Codes

SR 406, ENT 26538

Chemical Structure

O O O
Cl
N–S–C–Cl N–SCCl₃ NSCCl₃
Cl
O O O

٤-٣- التـــراكيب الكيميائـــية مـــتعددة الجوانب Chemical structures are versatile : التراكيب الكيميائية من أكثر النواحى المتقلبة متعددة النواحى حتى لدى غير الكيميائيين فى مجال تعريف المركب الكيميائى . التركيب الكيميائى يخفى أو يوضح تغيير أفضل عن جميع خصائص المركب . قد يتم كتابة التركيب الكيميائى بطرق متعددة . لذلك لا يعتبر مضيعة للوقت أن نتعلم بعض الأمثلة عن الصيغ الكيميائية لأكثر مجاميع المبيدات أهمـــية . تـــوجد بعض الأعراض عن كيفية وصف التراكيب وفى هذا المقام سوف نقوم برســم التـــركيب لتوضيح بعض النقاط الهامة . على سبيل المثال فإن تركيب الأترازين سوف يكتب مع التوجيه مع الرقم (١) حلقة سنتروجين لأعلى 1 ring – nitrogen – upward .

Cl, N, NHC2H5, N, N, NHCH(CH3)2

من الأسهل أن نتذكر ونرى التماثل عندما تكتب فى هذا الاتجاه .

Cl, N, N, N, C2H5NH, NHCH(CH3)2

تجـــدر الإشـــارة بـــأن نفـــس عناصـــر التركيب قد تكتب بشكل مختلف . مجاميع الكربوكســـيل (الأحمـــاض العضـــوية) قـــد ترسم بطريقتين أو فى صورة أنيونية بدون الأيدروجين .

$$—COOH \quad or \quad —\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \quad or \quad —\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^- \quad or \quad —COO^- \quad or \quad —C\langle^{O}_{O}\ominus$$

كوبرى الميثيلين يمكن أن يكتب بثلاثة طرق على الأقل .

$$\wedge \qquad \diagup CH_2 \diagdown \qquad —\underset{H}{\overset{H}{C}}—$$

تجـدر التذكـرة بأن الورقة فى هذا الكتاب مسطحة ولكن الجزئيات توجد فى ثلاثة أبعاد والشكل الحقيقى لها لا يسهل رسمه فى بعدين .

بالنظـر للتـركيب البنائـي يكـون مـن الممكن تكوين رأى مستنير عن الصفات والخصـائص الهامة مثل : الذوبان فى الماء والدهون ، خاصية ادمصاص التربة ، الثبات ضـد الأكسـدة والأشعة فوق البنفسجية والتحول الحيوى وغيره ، التقسيم وكيفية إحداث الفعـل ، المشـابهات الفراغية مع ذرات الكربون (أو الفوسفور) التى ترتبط مع أربعة مجامـيع مختلفة حرة يعطى مركبات مشابهات فراغية والتى تختلف بيولوجيا أحدها عن الأخـرى ، المكونات وخصائص السلوك الغريب الممكنة وأى العناصر يحتويها المركب إلى جانب الكربون والايدروجين (كبريت ، هالوجين ، نتروجين ، بعض المعادن الشاذة ، سيليكيوم ...) .

يمكـن إجـراء هذا العمل بدون أى معلوماتية نظرية عن الكيمياء . لسوء الحظ فإن المعلوماتـية الجاريـة فـى التوكسيكولوجى ليست كافية للإلمام بجميع خصائص المركب الكيميائى بمجرد النظر للتركيب ولكن يمكن تخمين الكثير .

Helpful reading قراءات مفيدة

There is an extensive literature cited section at the end of the book. The following books are useful as general texts .

Biochemistry and cell biology الكيمياء الحيوية وبيولوجية الخلية

Alberts , B., Baray , D., Johnson, A., Lewis, J/. Raff , M., Roberts, K., and Walter p. 1998

Essential Cell Biology : An Introduction to the Molecular Biology of the Cell . Garland pub., New York . 630 pp.

Nelson, D.L. and Cox, M.M 200 . Lehninger principles of Biochemistry. Worth Publishers , New York. 1150 pp.

General toxicology علم توكسيكولوجي

Hayes , A.W. 2001 . Principles and Methods of Toxicology , Vol. XIX. Taylor & Francis , Philadelphia . 1887 s. pp.

Hodgson , O., Mailman , R.B., Chambers , J.E., and Dow, R.E. 1998 . Dictionary of Toxicology. MacMillan , New York . 504 pp.

Klassen, C., Ed. 2001. Cassarett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons. McGraw-Hill, New York . 1236 pp.

Timbrell, J. 2000 .Principles of Biochemical Toxicology . Taylor & Francis , London . 394 pp.

Insect biochemistry , plant physiology , and neurophysiology

Breidbach , O. and Kutsch , W. 1995. The Neruous Systems of Invetebrates : An Euolutionary and Comparative Approach . Birkhauser Verlag , Basel , Switzerland . 448 pp.

Levitan , I.K. and Kaczmarek , L.K. 2002. The Neuron Cell and Molecular Biology . Oxford University Press , Oxford . 603 pp.

Rockstein , M. 1978. Biochemistry of Insects . Academic Press , New York . 649 pp.

Taitz , L. and E.Zeiger. 1998. Plant plysiology . Sinauer Associates , Inc., Sundeland , MA.

Pesticides مبيدات الآفات

Bovey , R.W. and Young, A.L. 1980. The Science of 2,4,5-T Associated phenoxy Herbicides. John Wiley & Sons, New York. 462 pp.

Casida, J.E. and Quistad , G.B. 1998. Golden age of insecticide research : past, present or future ? Annu. Rev. Entomol ., 43, 1 – 16 .

Devine, M., Duke , S.O. and Fedke , C. 1993 . Physiology of Herbicide Action . Prentice Hall , New York . 441 pp.

Fedke , C. 1982 . Biochemistry and physiology of Herbicide Action . Springer – Verlag , Heidelberg , Germany . 202 pp.

Gressel , J. 2002 . Molecular Biology of Weed Control , Vol . XVI. Taylor & Francis , London . 504 pp.

Koller , W. 1992 . Target Sites of Fungicide Action . CRC Press , Boca Raton , FL. 328 pp.

Schrader , G. 1963 Die Entwicklung neuer insectizider phosphrsaure – Ester . Verlag Chemie GMBH , Weinheim / Bergstr ., Germany.

Tomlin , C., Ed. 2000 . The Pesticide Manual : A World Compendium , 12 th ed. British Crop protection Council , Farnham , Surrey . 1250 pp.

West , T.F. and Campbell , G.A. 1950 . DDT and Newer persistent Insecticides . Chapman & Hall Ltd ., London . 632 pp.

Wilkinson , C.F. 1976 . Insecticide Biochemistry and Physiology , Vol. XXII. Plenum press, New York . 768 pp.

Worthing , C., Ed. 1979 . The pesticide Manual : A World Compendium , 6 th ed. British Crop protection Council , Croydon . 655 pp.

The current Web address of the British Crop protection Council is www.bcpcorg. It is useful for ordering the current issue of the pesticide Manual and for updateing the knowledge of pesticides .

Side effects of pesticides التأثيرات الجانبية لمبيدات الآفات

Board on Agriculture and Natural Resources and Board on Environmental Studies and Toxicology , C.O.L.S. 2000 . The Future Role of pesticides in U.S. Agriculture / Committee on the Future Role of pesticides in U.S. Agriculture . 301 pp.

Carson , R. 1962 . Silent Spring . The Riverside press , Boston , MA. 368 pp.

Ecobichon , D.J. 2001 . Toxic effects of pesticides . In Cassarett and Doull's . The Basic Science of poisons , Klassen , C., Ed. McGraw – Hill , New York pp. 763 – 810

Emden , H.P.D. 1996 . Beyond Silent Spring . Chapman & Hall , London . 322 pp.

Mellanby , K. 1970 . Pesticides and Pollution . Collins . London . 221 pp.

Richardson , M. 1996 . Environmental Xenobiotics . Taylor & Francis , London . 492 pp.

Walker , C.H. Hopkin , S.P., Sibly , R.M., and peakall , D.B. 1996 . Principles of Ecotoxicology . Taylor & Francis , London . 321 pp.

الباب الثانى

لماذا يكون السم مؤذى ويحدث التأثيرات السامة ؟

الفيلسوف Theophrastus Bombastus von Hohenheim المعروف فى التاريخ بالاسم باراسيلسس ولد فى قرية سويسرية هى Einsiedeln عام ١٩٤٣ ومات عام ١٥٤١ . لقد ذكر هذا الرجل " شدة السم ترتبط بالجرعة " (Strathern , 2000) . لقد كان نص الوثيقة " جميع المواد سموم ولا يوجد شىء غير سام " . الجرعة الصحيحة تفرق السم عن الترياق أو وسيلة العلاج كما ذكر فى أمهات كتب التوكسيكولوجى أو الصيدلانيات . هذا بينما النظرية الجزيئية صيغت ووضعت بعد ذلك بأكثر من ٣٠٠ سنة ولم يظهر قانون فعل الكتلة حتى ما بعد منتصف القرن التاسع عشر . التوكسيكولوجيا والصيدلانية العقلانية كعلوم تعتمد على هذه القوانين ولذلك لم تتطور هذه العلوم بشكل مناسب قبل معرفة هذه القوانين .

فكرة باراسيلسس بأن جميع المواد سموم صحيحة تماماً حتى الماء والهواء والسكر تعتبر سموم إذا أخذت بكميات كافية ولكن النظر للتراكيب الكيميائية للسموم التقليدية ومحاولة تصنيف التفاعلات التى تميل للمشاركة فيها فإنه يمكن وضعها فى سبعة مراكب . باستخدام النظرية الجزيئية وقانون فعل الكتلة ومعلوماتنا عن طبيعة العمليات الكيميائية فى الكائنات الحية يمكن تكثيف التوكسيكولوجيا البيوكيميائية فى ثلاثة جمل وحوالى سبعة أنواع من التفاعلات :

١- الجزئيات السامة تتفاعل مع الجزئيات الحيوية تبعا للقوانين الشائعة فى الكيمياء والطبيعة وحيث يحدث خلل فى العمليات الطبيعية .

٢- تزداد شدة الأعراض مع زيادة تركيز السم عند موقع التفاعل .

٣- هذا التركيز يزداد مع زيادة الجرعة .

١- سبعة مداخل أو طرق للموت Seven routes to death

قد يفضل الكيميائى تقسيم السموم تبعا للتركيب الكيميائى بينما يفضل الأطباء التقسيم العضوى للجسم الأدمى الذى يضار ويفضل رجال البيئة التقسيم عى أساس ثباتها فى البيئة وهكذا . قد يستخدم رجال الكيمياء الحيوية تقسيم مختلف وفى هذا المقام سوف نتبع ونقترب من توكسيكولوجى المبيدات من منظور رجالات الكيمياء الحيوية بسبب ما ذكر أعلاه فى النقطة الأولى (١) وبسبب أن الخلايا فى جميع الكائنات الحية متشابهة جداً

يصبح ويكون فى الإمكان تقسيم السموم بشكل متسرع إلى سبعة مراتب تبعا لنوع الجزىء الحيوى التى تتفاعل معه . السموم فى نفس المرتبة ليست فى حاجة لأن تكون مرتبطة كيميائياً وأن مادة واحدة قد تحدث الفعل خلال ميكانيكيات متعددة . التقسيم البسيط التالى يعتمد على إصدارات Klaassen (2001) , Ecobichon (2201) , Gregns and .

١-١- مثبطات الإنزيمات Enzyme inhibitors : قد يتفاعل السم مع إنزيم أو بروتين ناقل ويثبط وظيفته الطبيعية . الإنزيمات يمكن أن تثبط بواسطة المركب الذى له تركيب مشابه ولكنه غير متطابق كما يحدث مع الوسيط الحقيقى وبدلاً من القيام بالعملية فإنه يسد ويوقف نشاط الإنزيم . السموم من هذا النوع يمثلها المبيدات الحشرية الكارباماتية والفوسفورية العضوية التى تعمل على تثبيط إنزيم الأسيتايل كولين إستريز . من الأمثلة الجيدة فى هذه المرتبة مبيدات الحشائش شديدة الفاعلية والتى تثبط الإنزيمات الهامة لتخليق الحمض الأمينى فى النباتات مثل مبيدى الجليفوسات والجلوفوسينات .

مثبطات الإنزيم قد تكون أو لا تكون شديدة الاختيارية وتأثيراتها تعتمد على أهمية الإنزيم فى الكائنات المختلفة . النباتات ينقصها الجهاز العصبى كما أن الاسيتايل كولين إستريز لا يلعب دوراً هاماً فى عمليات أخرى ولو أن الأحماض الأمينية الضرورية لا تنتج فى الحيوانات . الجليفوسات وغيره من المثبطات لتخليق الحمض الأمينى أقل سمية فى الحيوانات عما هو الحال فى النباتات والعكس صحيح للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية والكاربامات .

مجاميع السلفيهدريل توجد فى الغالب فى الموقع النشط للإنزيمات . المواد مثل أيون الزئبق Hg^{++} لهـا ميل قوى جداً للكبريت ومن ثم تثبط معظم الإنزيمات التى فيها هذه المجاميع ولو أن أيون الزئبق لا يتطابق أو يماثل الوسيط . فى هذه الحالة تكون الاختيارية منخفضة .

١-٢- خلل نظم الإشارات الكيميائية Chemical signal systems : تستخدم الكائنات الحية الكيميائيات لنقل الرسائل عند جميع مستويات التعضدية وهناك العديد من المواد التى تتداخل مع الوظائف العادية لهذه النظم . السموم التى تحدث الخلل فى نظم الإشارة تكون فى الغالب متناهية الفاعلية وأكثر اختيارية عن المراتب الأخرى من السموم. هذه السموم تعمل من خلال محاكاة مواد الإشارات الحقيقية ومن ثم تنقل الإشارة بشدة بالغة وتدوم لمدة طويلة جداً أو عند الوقت الخطأ . يطلق على هذه السموم السباقية Agonists . من السموم السباقية التقليدية مركب النيكوتين الذى يعطى إشارات مشابهة للأسيتايل كولين فى الجهاز العصبى ولكنه لا يزال بواسطة الأسيتايل كولين إستريز بعد إعطاء الإشارة . من السموم السباقية الأخرى والمختلفة مبيد الحشائش ٤,٢ - د وغيره من أحماض أريلوكسى الكانديك والتى تحاكى الهورمون النباتى أوكسين . تستخدم هذه كمبيدات عشبية . العوامل المضادة Antagonists تعمل على سد الموقع المستقبل مادة

الإشـــارة الحقيقـــية . من المواد المضادة التقليدية سكسنيل كولين الذى يقوم بسد أو إيقاف الـــتلامس بين العصب وألياف العضلة من خلال التفاعل مع مستقبل الأسيتايل كولين مما مـــنع الأسيتايل كولين من نقل الإشارة . بعض المواد السباقية تعمل على نظم الإشارة بين الخلـــوية . مـــن أقـــوى الســـموم مـــن صنع الإنسان مركب ٢,٣,٧,٨ – تتراكلوروداى بنزوديوكســـين أو الديوكسين وهو مثال جيد . يعمل هذا المركب على تنشيط مستقبل Ah فى الفقاريات وتحفيز إنزيمات عديدة مثل Cyp 1 A 1 .

الكائـــنات الحية تستخدم نظام كيميائى معقد للاتصالات بين أفراد نفس النوع . يطلق علـــى هـــذه المـــواد الفورمونات . من الأمثلة الجيدة النظام المعقد للكيميائيات التى تنتج بواســـطة خـــنافس القلـــف كى تجذب الأفراد الأخرى لنفس الحشرة ومن ثم يمكنها قتلها وجعلهـــا وسائط مناسبة . مشتقات هذه الفورومونات من صنع الإنسان توضع فى مصائد وتعتبر كسموم من هذه المرتبة . هناك الكيرومونات وهى إشارات كيميائية تطلق بواسطة أفـــراد نوع واحد لكى تقوم بجذب أو طرد أفراد نوع آخر . الروائح النباتية تنطلق لجذب الملقحات وهذا من الأمثلة الجيدة . الإشارات تعطى بدون قصد بواسطة الضحية أو الطفيل العائل والتى تجذب الحيوان الضحية أو المتطفل فى غاية الأهمية . من الأمثلة الجيدة ثانى أكســـيد الكربون الذى ينطلق بواسطة الآدميين الذى يجذب البعوض . طارد الناموس يسد المستقبلات فى عضو الرائحة فى البعوض .

١–٣– الســـموم التى تطلق جزئيات نشيطة جداً تقوم بتحطيم المكونات الخلوية :
معظـــم تفـــاعلات الاختزال تتضمن تبادل اثنان من الالكترونات . هذا ولو أن القليل من المـــواد تســـتطيع الأكســـدة أو الاختزال بواسطة نقل الكترون واحد وتتكون مواد وسيطة نشـــطة. الأكسجين يشترك فى الغالب فى هذه التفاعلات . المثال التقليدى للسم الذى ينتج شـــق هو Free – radical هو مبيد الحشائش باراكوات والذى يسرق الكترون من سلسلة نقـــل الالكتـــرون فى الميتوكوندريا أو الكلوروبلاست وتوصله إلى الأكسجين الجزيئى . الأنـــيون فائق الأكسدة الناتج قد يتفاعل مع الأيدروجين فائق الأكسدة فى تفاعل أطلق عليه تفاعـــل فينـــتون Fenton reaction منـــتجاً شـــقوق ايدروكسيلية . هذا الشق فى منتهى العنفوانـــية بحـــيث يهاجم أول جزىء يقابله بصرف النظر عما هو . تفاعل السلسلة يبدأ وتـــتحطم العديـــد مـــن الجزئيات الحيوية بواسطة شق واحد من الايدروكسيل . بسبب أن جـــزىء واحد من الباراكوات يمكنه أن ينتج العديد من الأنيونات فائقة الأكسدة وليس من الصـــعوبة فهـــم أن هذه المادة سامة . النحاس يعمل بطريق مشابه لأن أيون النحاسيك (Cu++) يمكـــن أن يمـــتص الكترون واحد لعمل كاتيون النحاسوز (Cu+) ويعطى هذا الالكترون إلى الأكسجين منتجاً أنيون فائق الأكسدة (O2-) .

منتجـــى الشـــقوق الحرة نادراً ما تمثل سموم اختيارية . تعمل هذه المركبات كوسط مغمـــور تحطـــم الأغشـــية والأحماض النووية وغيرها من التراكيب الخلوية . من حسن

الطالـــع فـــإن الكائـــنات الحية فيها نظام دفاع قوى تطور خلال بلايين السنين من الحياة الهوائية .

١-٤- القواعد أو الأحماض العضوية الطفيفة التى تقوم بهدم تدرج الحموضة عبر الأغشـــية : المـــواد قد تكون سامة لأنها تذوب فى غشاء الميتوكوندريا فى الخلية وتصبح قـــادرة علـــى أخذ الايدروجين (+4) عند الحامضية الأكثر فى الخارج قبل أن توصلها وتـــدخلها فـــى الوســـط الأكثر قلوية فى الداخل . اختلاف درجة الحموضة pH فى غاية الأهمية لإنتاج الطاقة فى الميتوكوندريا والكلوروبلاست وهذه يحدث لها خلل بشكل خطير . المـــواد مثل الأمونيا والفينولات وحمض الخليك تحدث سميتها الخاصة عن طريق هذه الميكانيكـــية . الاختـــيارية تـــتحقق من خلال ميكانيكيات حماية مختلفة . فى النباتات تفقد الأمونيا سميتها بواسطة تكوين الجلوتامين بينما الثدييات تعمل اليوريا فى دورة الأورنيثين . حمـــض الخليك يمثل من خلال دورة حامض الستريك بينما الفينولات تتحول إلى سلفات أو حـــامض الجلوكورونـــيك . الفيـــنولات عـــادة فى غاية السمية على اللافقاريات وقد تستخدمها النباتات كمواد دفاعية .

١-٥- الســـموم التـــى تذوب فى الأغشية المحبة للدهون وتحدث خلل فى تركيبها الطبيعـــى : المـــواد المحبة للدهون ذات النشاط التفاعلى المنخفض قد تذوب فى الأغشية الخلـــوية وتغيـــر مـــن صـــفاتها الطبيعـــية . الكحـــولات والبتـــرول والمـــواد العطرية والايدروكـــربونات الكلورينـــية والعديـــد من المواد الأخرى تظهر هذا النوع من السمية. بعض المذيبات العضوية غير المرتبطة مثل التولوين تعطى تأثيرات سامة متشابهة جداً . المـــواد المحبة للذوبان فى الدهون Lipophilic قد يكون لها ميكانيكيات إضافية لإحداث سميتها . من الأمثلة الهكسان الذى يمثل إلى ٥,٢ – هكساديون وهو سم عصبى والميثانول ذات السمية الشديدة جداً على الأوليات .

١-٦- المـــواد الالكتـــروفيلية القوية ، القلويات ، الأحماض ، المواد المؤكسدة ، المـــواد المختـــزلة التى تحطم الأنسجة والحامض النووى " دنا " أو البروتينات : المواد الكاويـــة مـــثل الأحماض القوية والقلويات القوية وغاز الكلورين ... الخ مواد سامة لأنها تذيب وتحطم الأنسجة . تحدث العديد من الحوادث بسبب الإهمال وعدم الحذر فى التعامل مـــع هذه المواد ولكنها فى مجال التوكسيكولوجيا الايكولوجية قد لا تكون ذات أهمية . من الأمور الأكثر إثارة التركيز على المواد المحبة للالكترونات ectrophilic التى تتفاعل مع الحـــامض الـــنووى " دنـــا DNA " وتحفز حدوث السرطان . هذه المواد تتكون كثيراً بواســـطة تحـــول المـــواد غيـــر الضارة داخل الجسم . إنتاج وحدوث وحماية هذه المواد وميكانيكية كل منها سوف توصف بالتفصيل فيما بعد .

١-٧- الســـموم التـــى تحدث خلل فى التوازن الالكتروليتى والأسموزى أو درجة الحموضـــة pH : كلوريد الصوديوم والأملاح الأخرى ضرورية ولكنها قد تخل التوازن

الأيونـــي والضغط الأسموزى إذا أخذت بجرعات عالية جدا . الأطفال والطيور الصغيرة والثدييـات الصغيرة حساسة جدا لهذه الأملاح . الكثير جدا أو القليل جدا من هذه الأملاح فى الماء يقتل الأحياء المائية .

٢- كيف تقاس السمية How to measure toxicity

٢-١- نقـاط النهاية أو النهايات Endpoints : لقياس السمية يكون من الأهمية معرفة ما ننظر إليه أو نفحصه . يجب أن يكون عندنا نقطة نهاية للاختبار . نقطة النهاية يجـب أن تكون فى غاية الدقة ويمكن فحصها أو استكشافها أو تكون أكثر تطورا وكمثال القـدرة القليلة على التعلم أو خطر عالى من الإصابة المرضية . بعض النهايات قد تكون كاملة أو لا تعتبر نهايات على الإطلاق . مع جرعة معينة فإن بعض الأفراد تظهر عليهم الأعـراض الموصفة فى تعريف نقطة النهاية والبعض الأخر لا تظهر عليهم الأعراض . الأورام أو المـوت قـد تشـمل نقاط نهاية أو لا . هذه النهايات يطلق عليها فى الغالب " نهايـات تخمينـية Stochastic " بينما النهايات التى يصل إليها التأثير فى جميع الأفراد وتخـتلف تـبعا لـدرجات العلاقة بين الجرعة والاستجابة يطلق عليها " نهايات تقديرية Deterministic " . التسـمم أو السمية بواسطة الكحول من الأمثلة الجيدة . نحن نستخدم المسـمى " اسـتجابة Response " للنهايـات التخمينية الشاملة أو التى لا تحدد بينما نستخدم المسمى " تأثير Effect " لنهايات التأثيرات المتدرجة .

٢-١-١- نـهايات التأثير فى الايكوتكسيكولوجى ومكافحة الآفات : نـهايات التأثيرات السامة للكائنات الحية غير الآدمية تشمل : الموت ، خفض التكاثر ، خفض النمو ، التغير فـى السلوك . هذه النهايات مرتبطة مع بعضها . خفض التناسل يحتمل أن يكون من أكثر الـنهايات أهمية فى تقويم مخاطر الايكوتوكسيكولوجيا بينما فى مكافحة الآفات فإن الموت أو التغيرات فى السلوك تعتبر الأكثر أهمية . ببساطة شديدة فإننا نريد قتل الآفة أو طردها بعـيدا . اختـبارات السـمية تعـتمد فـى الغالـب على ما نطلق عليه " النهايات البديلة Surrogate endpoints " . نحن نقوم بقياس مستوى نشاط إنزيم ما ونوضح كيف يزداد نشـاطه (مـثل CYPIA) أو كيف ينخفض (الأسيتايل كولين استريز) وكيف يخفض السـم مـن ضوء البكتريا المتألقة Phosphorescent أو كيف وكم تحدث الطفرات فى البكتـريا . هـذه النهايات ليست دائما وثيقة الصلة حدسيا بصحة الإنسان أو جودة البيئة ولكن تجرى العديد من البحوث لإيجاد نهايات تأثير سهلة وثيقة الصلة بالصحة والبيئة عما هو الحال مع النهايات الأساسية .

٢-١-٢- نـهايـات التأثير فى التوكسيكولوجيا الآدمية Human toxicology : فى التوكسـيكولوجيا الآدمـية لديـنا نهايات أكثر تقدما ترتبط بالرفاهية والصحة . فى الوقت الـراهن يعتبـر السرطان من أكثر الأمراض والتأثيرات المخيفة التى تحدثها الكيميائيات

ومـــن ثـــم فإن الاختبارات التى تحكم على سرطانية المركب الكيميائى تجرى دائما على جميع المبيدات الجديدة . الاختبارات الأخرى التى تحكم على إمكانية حدوث تأثيرات على التناسل وعلى الأجنة هامة أيضا . النهايات مثل نقص المناعة ، خفض الذكاء وغيرها من التأثيـــرات العصـــبية الضارة سوف تلعب دوراً هاماً فى المستقبل . المشكلة أن معظم بل جمـــيع نهايات التأثير فى التوكسيكولوجيا الأدمية ما هى إلا نهايات تخمينية ومن ثم يجب إجــراء اســتقراء مفصل وموسع وشاق . الطرق الجديدة تحت التطوير والتى تجعل فى الإمكـــان تقديـــر تعبير آلاف الجينات باختبار بسيط سوف تستخدم فى القريب العاجل فى بحوث التوكسيكولوجى ولكن مشاكل الاستقراء مرعبة وهائلة .

٢-٢- الجــرعة والتأثير Dose and effect : قانون فعل الكتلة يخبرنا أن كمية نـــواتج التفاعل وسرعة التفاعل الكيميائى تزداد مع زيادة تركيزات المواد المتفاعلة . هذا يعنـــى أنـــه يوجد دائماً علاقة موجبة بين الجرعة ودرجة التسمم . الجرعة الأكبر تعطى تركيـــز أكبـــر من السم حول الجزئيات الحيوية ومن ثم أعراض خطيرة أكثر بسبب كثرة الجزئيات الحيوية التى تتفاعل مع السم وعند سرعة أعلى . هذا القانون البسيط والأساسى عـــن فعل الكتلة واحد من الأسباب التى جعلت من مقالة باراسيلسس (١٤٩٣ – ١٥٤١) صـــحيحة عـــندما قال " جميع المواد سموم ولا يوجد شيء غير سام " . الجرعة المناسبة تفـــرق السم عن مادة العلاج (Strathern,2000) . الارتباط بين الجرعة أو تركيز السم وشدة الأعراض أساسية فىالتوكسيكولوجى باستخدام قانون فعل الكتلة نحصل على التعبير الرياضى وعن الاتزان على النحو التالى :

$$B + T \overset{K}{\rightleftharpoons} BT$$

$$K = \frac{C_B \cdot C_T}{C_{BT}} \text{ or } C_B = K \cdot \frac{C}{C_T + K} \text{ if } C = C_B + C_{BT}$$

الجـــزىء الحـــيوى (B) عند التركيز CB يتفاعل مع السم (T) عند التركيز CT ليعطـــى الجـــزىء الحيوى المحطم (BT) عند التركيز CBT . التفاعل قد يكون عكسيا كما يتضح من السهم المزدوج . إذا كانت السرعة الأولية لظهور الأعراض تتناسب طرديا مـــع معدل اختفاء الجزئيات الحيوية (- d CB / dt) نحصل على هذا التعبير الرياضى البســـيط الـــذى يدلنا على أنه مع التركيز الأعلى من السم سوف تقل السرعة CB وتظهر الأعراض .

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_{+1} \cdot C_B \cdot C_T$$

K + 1 تساوى ثابت السرعة للتفاعل .

هـذه الصـيغة البسيطة توضح أن التركيزات العالية من السم تعطى كمية قليلة من الجـزىء الحـيوى ومن ثم تعطى أعراض أقوى . قد تبدأ ظهور الأعراض عندما يكون CB تحت حد معين أو يكون التركيز CBT فوق الحد المعين .

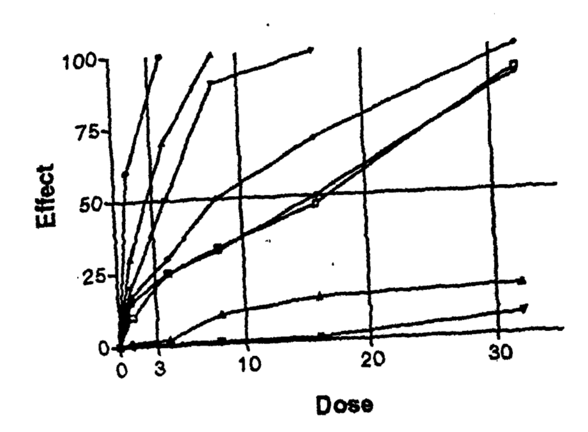
الوضـع الحقيقـى أكثـر تعقيدا . قد يتفاعل السم مع العديد من الأنواع المختلفة من الجـزئيات الحيوية . قد يفقد السم سميته أو يحتاج للتحول إلي جزئيات أخرى قبل التفاعل مع الجزىء الحيوى المستهدف .

٢-٣- الجـرعة والاسـتجابة Dose and response : حساسـية الأفـراد فى المجمـوعة تخـتلف بسـبب عـدم التجانس الوراثى وكذلك الاختلاف فى الجنس والعمر والتعـرض المبكـر ... الخ . لذلك فإنه عندما يمثل تأثير السم بيانيا ضد الجرعة فإن كل فرد سيحصل على منحنى يختلف كثيرا أو قليلاً عن منحنيات الأفراد الأخرى . فى الشكل (٢-١) يوضح بعض التأثير فى ثمانية أفراد . يتم تضخيم الاختلاف لتوضيح النقاط .

الشكل (٢-١) يوضح مثال افتراضى . التأثير قد يكون أى عرض يمكن قياسه ذات شـدة متدرجة . يبدو أن ثلاثة أفراد كانت شديدة الحساسية بينما فرد أو فردين فى الغالب ذوات مقاومـة . هـذا الشـكل يقودنا إلى مفهوم غاية فى الأهمية يطلق عليه " الاستجابة Response " . الاسـتجابة (r) تعرف على أنها عدد الأفراد التى تظهر عليها الأعراض بدرجـة أعلـى مـن الحد المعروف Threshold . عندما نقرر أن حد العرض هو ٥٠ نلاحـظ أنـه عند الجرعات ٣ ، ١٠ ، ٢٠ ، ٣٠ تكون الاستجابة ٢ ، ٤ ، ٦ ، ٦ على التوالى . عندما نقدر الاستجابة نقوم بعد أو حصر كم من الأفراد ظهرت عليها الأعراض المطلوبة أو الأعلى .

الاسـتجابة النسـبية (P) عبارة عن الأفراد الذين استجابوا مقسوماً على العدد الكلى الـذى أعطـى جـرعة معينة . عند مستويات الجرعات المعلمة فى الشكل (٢-١) تكون الاسـتجابة النسبية تساوى ٠,٢٥ ، ٠,٥٠ ، ٠,٧٥ ، ٠,٧٥ على التوالى . هذه الأعداد قد تضرب فى ١٠٠ للحصول على النسبة المئوية للاستجابة .

فى الغالب نقوم بقياس الأعراض الشاملة أو عدم ظهور الأعراض (الموت أو الحياة مـع الأورام أو بـدون الأورام وعـدد الأجـنة التى أضيرت أو بدون أية أضرار) فى التوكسيكولوجى . هذه الأعراض ليست متدرجة . لذلك فإننا نقوم بتعريض مجاميع الأفراد لجرعات مختلفة (D) ثم نقوم بتحديد عدد الأفراد التى استجابت (r) والعدد النسبى (P) .



شكل (٢-١) : مثال افتراضى عن التأثيرات على ثمانية أفراد من السم مع جرعات مختلفة

إذا كــن يوجد مجاميع عديدة مع عدد عالى من الأفراد ورسمنا الاستجابة النسبية فى مقابل الجرعة سوف نحصل فى معظم الحالات على شكل منحرف – S مع نقطة انعطاف عــند ٥٠% (Infection point) استجابة . يمكن جعل الشكل متماثل عن طريق توقيع لوغاريتم الجرعة بدلا من الجرعة . بالإضافة إلى ذلك فإن المنحنيات ذات الشكل S يمكن أن تتغيــر إلى خطوط مستقيمة بواسطة تحويل الاستجابة إلى استجابة الاحتمال Probit response . فــى هذا المقام نقوم بوضع فرضية مسبقة أن معظم الأفراد عندهم حساسية متوســطة والقلــيل عــندهم حساسية شديدة Robust والقليل جدا عندهم مقاومة والبعض عندهم حساسية عالية .

الــتحويل اللوغاريتمــى للجرعة أو التركيز سهل الإجراء باستخدام حاسب الجيب . اســتخدام الصــيغة الخاصــة بالتوزيع العادى المعكوس فى ورقة البيانات Excel يمكن

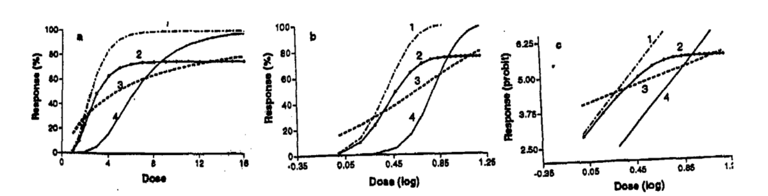
للباحث وبسهولة حساب قيم البروبيت . يوضع المتوسط أو الرقم الوسطى (٥) والانحراف القياسى (١) والصيغة تبدو على النحو التالى :

= NORMINV (الاستجابة النسبية ١,٥)

بكتابة الاستجابة النسبية فى الصيغة يقوم الأكسيل بإعادة فهم البروبيت .

يلاحظ أن بروبيت ٠,٥ (٥٠% استجابة) هو ٥ وبروبيت ٠,٩ (٩٠% استجابة) هو ٦,٢٨٢ . يحاول القارىء قيم أخرى إذا كان الاكسيل متاح . يلاحظ أيضاً أن بروبيت صفر يساوى ما لا نهاية ٥٥- بينما بروبيت ١ هو ٥٥+ . قيم الاستجابة صفر أو ١٠٠% لا قيمة له فى هذا التمثيل . الشكل (٢-٢) والشكل (٢-٣) توضح جوهر منحنيات الجرعة – الاستجابة . الشكل (٢-٣ b , a) يوضح حالة مع ذباب حساس ومقاوم ٥٠ : ٥٠ . نفس البيانات استخدمت فى كلا الرسمين . الشكل (٢-٢ a وحتى ٢) والشكل (٢-٣ a و b) توضح أن تحويل الجرعات للوغاريتم الجرعة واستخدام وحدات البروبيت للاستجابات يجعل من السهل استقراء الأشكال . هذا ولو أنه توجد صعوبات عديدة مع أشكال الجرعة – الاستجابة . من الناحية الرياضية فإن بروبيت القيمة P يساوى γ فى التكامل .

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{Y-5} e^{-\frac{1}{2}u^2} du$$



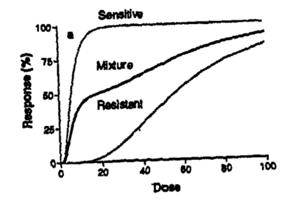
شكل (٢-٢) : علاقات الجرعة – الاستجابة مرسومة فى ثلاثة نماذج مختلفة لأربعة مجاميع (a) الجرعات والاستجابة فى تدريج خطى . (b) الجرعات فى تدريج لوغاريتمى والاستجابة فى تدريج خطى . (c) الجرعات فى تدريج لوغاريتمى والاستجابات فى بروبيت .

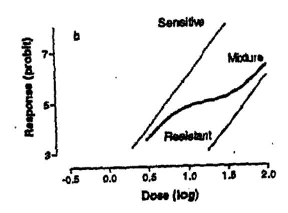
(1) مجموع حساس مع توزيع عادى للحساسية و LD50 = ٢,٥ وحدات .

(2) مجموع مختلط مع ٧٥%)١(و ٢٥% أفراد مقاومة .

(3) مجموع متوسط الحساسية مع توزيع حساسية عادى ولكنها أكثر تفرقا عن (١) و LD50 = ٥ وحدات .

(4) حساسية أقل ولكن المجموع موزع عاديا على غرار (١) ولكن LD50 = ٦ وحدات .





شكل (٢-٣) : منحنيات الجرعة – الاستجابة للذباب الحساس والمقاوم والخليط (٥٠ : ٥٠) من الذباب الحساس والمقاوم .

(a) الجرعات والاستجابات على تواريخ خطية .

(b) الجرعة على تدريج لوغاريتمي والاستجابات على تدريج بروبيت .

لا يمكن أن تعبر هذه الأشكال عن وظيفة بسيطة ولذلك فإن بعض المهارات الرياضية تكون ضرورية لاستنتاج أو استقراء معناها . لذلك فإن التحول اللوغاريتمي الأبسط $L = In [p (l-p)]$ يستخدم في الغالب. القيم اللوغاريتمية (L) يمكن حسابها من قيم الاستجابة النسبية (p) بواسطة حاسب الجيب . التحول اللوغاريتمي يعطي كذلك وفي الغالب خطوط مستقيمة إذا كانت الحساسية موزعة بشكل عادى . المشكلة الأكثر خطورة مع رسومات الجرعة – الاستجابة لا تتمثل في عدم الملائمة الرياضية هذه . عدم تكرارية المخرجات أو انخفاض هذه التكرارية Reproducibility هى الأكثر خطورة . كمثال إذا كان نعرف بالضبط الجرعة النصفية القاتلة LD50 لعدد ٥٠% من مجموع الكائن المختبر وأعطينا هذه الجرعة لعشرة حيوانات فإن احتمال موت ٥ أفراد تكون ٠,٢٤٦ فقط . فترات الثقة للاستجابات مع نفس الجرعة أو مع الجرعات المحسوبة لإعطاء استجابة خاصة (LD50) سوف تكون كبيرة وليس من السهل حسابها بدون برامج خاصة من البيانات . هناك مشكلة أخرى تتمثل فى أن الاستجابات صفر أو ١٠٠% والتى تحدث بشكل متكرر فى التجارب العملية . تعطى قيم بروبيت (أو لوغاريتم) ٥٥- أو ٥٥+ والتى لا يمكن تمثيلها فى الشكل . مخرجات مثل هذه التجربة قد تكون مثيرة للإحباط إذا كان يتوقع الحصول على منحنيات جيدة . دعنا ننظر لدراسة حالة قبل وصف

المشكلة المثارة بالتفصيل . الوصف القياسي لتحليل البروبيت وجدت في كتاب Finney (1971) .

٢-٣-١- منحنيات الجرعة - الاستجابة في ذبابة الاسطبلات : لنأخذ مثال حي من خلال دراسة الماجستير للباحث Stenersan عام ١٩٦٢ على ذبابة الأسطبل وهي من الحشرات الهامة في حظائر الماشية. في الدول الشمالية تعتبر حشرة تعيش في الداخل وتوجد في مجاميع عديدة صغيرة ومعزولة جزئيا . في الفترة منذ ١٩٥٠ وحتى ١٩٦٥ كانت تكافح الحشرة بواسطة الددت ولكن سرعان ما تكونت سلالات مقاومة لفعل المبيد . لقد تمت مقارنة حساسية السلالة المقاومة للددت (R) والمبيدات الحشرية المرتبطة به مثل ددد والميثوكسي كلور مع السلالة الحساسة (S) وأجريت الاختبارات على النسل من الجيل الأول F1 (من تهجين السلالة الحساسة مع المقاومة) . لقد كانت سلالة الجيل الأول حساسة كما في السلالة الحساسة تماما . لقد سمح لذباب الجيل الأول بالتهجين وتم اختبار أفراد الجيل الثاني F2 الناتجة . يوضح الشكل (٢-٤) أن هذا الذباب كان ذات حساسية غير متجانسة بشكل عالي جدا ضد مركب ددد . لقد كان حوالي ٧٥% (بقيمة بروبيت ٥,٦٧٤٤٩٠) حساسة بينما كان ٢٥% يستحيل قتله بالددد . لقد كانت هذه النتائج متوقعة إذا كان هناك جين متنحي واحد مشترك في ميكانيكية المقاومة . لقد أعطت المركبات الأخرى من مجموعة الددت نفس النتائج .

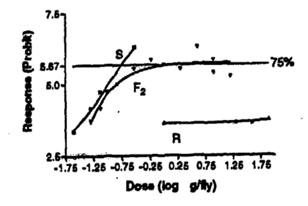


Figure 2.4 Dose-response relationships of *Stomoxys calcitrans* treated with the DDT analogue DDD. S, susceptible strain; R, resistant strain; F_2, second generation from crosses of S and R.

شكل (٢-٤) : علاقات الجرعة - الأستجابة في ذبابة الاسطبلات مع مشتق الددت وهو ددد . S (السلالة الحساسة) ، R (السلالة المقاومة) ، F2 (الجيل الثاني من التهجين والعبور بين R , S) .

٢-٣-٢- التشــتت فــى بــيانات الجــرعة – الاستجابة Scatter in dose – response data : الشــكل يوضــح كــذلك التشــتت الواسع فى بيانات استجابة ذبابة الاسطبلات . كل نقطة مبنية على ٢٠ فرد حيث استخدم أكثر من ٤٠٠ ذبابة بالإضافة إلى المقارنــة (٦٠) فى تجربة مصغرة . لقد كان التشتت واضحا بالرغم من العدد الكبير من الـذباب الـذى اسـتخدم فــى الاختــبار . السبب يتمثل فى كون المخرجات ذات طبيعة Stochastic . كمــثال فإن احتمالية (p) الحصول على ١٥ ذبابة ميتة باستخدام الجرعة التــى تقتل ٧٥% تساوى ٠,٢٠٣ فقط (P) . من الاحتمالية الأكثر أننا نحصل على قيمة خاطــئــة أخــرى . هــذه النــتائج يمكــن حسابها من الصيغة أو المعادلة ذات الحدين Binomrial .

$$P=\frac{n!}{(n-r)!\times r!}\times p^{r}\times(1-p)^{(n-r)}$$

عندما يكون عدد الحشرات التى أختبرت فى مجموعة n = 20 , r = 10 وهى عدد الحشــرات الميتة ، P = ٧٥ / ١٠٠ فإن القيمة المتوقعة للاستجابة النسبية عند استخدام عدد كبير من الحشرات وعلاقة الاستعداد الطبيعى ... (ni = n x (n-1) x h – 21) (3 x 2 x 1 . يمكن الحساب بأن P = ٠,٢٠٣ وهى احتمالية الحصول على استجابة r = ١٥ فــى تجربة حيث P = ٠,٧٥ ، n = ٢٠ . من الشكل ٢-٤ . لاحظ ما يحدث عند جرعة ٤ ميكروجرام / ذبابة (لوغاريتم الجرعة = ٠,٦٠٢) مع استجابة r = ١٨ (٩٠ % مــوت بــدلا مــن المتوقع ٧٥%) وتكون الاحتمالية ٠,٠٦٦٦٩ وهى متوقعة فى ٧ تجارب من بين ١٠٠ تجربة . عدم اليقين هذا موروث فى العلاقات الجرعة – الاستجابة ولا يمكــن عمــل شــىء حيال الخطأ التجريبى وهذا يعتبر مرة أخرى مصدر للتفرق أو التشتت .

٢-٤- الجرعة النصفية القاتلة LD50 والمعايير المرتبطة به : المشاكل المرتبطة بالإحصاء عند عمل منحنيات جيدة للعلاقة الجرعة – الاستجابة يمكن حلها والتغلب عليها باستخدام كائنات حية عديدة فى التجربة . الطريقة المفضلة تتمثل فى تحديد جرعة واحدة وعلــى ســبيل المــثال الجرعة التى يتوقع أن تقتل أو تضر ٥٠% من الأفراد والتى لا تستطيع رسم شكل بيانى . يمكن إجراء ذلك بشكل عرضى مع قليل من الأفراد . الطريقة الأخيــرة أفضــل بالتأكيد مع دراسات الفقاريات . العديد من الدول وضعت قيود تشريعية علــى استخدام الفقاريات فى البحث ومن الصعوبة الحصول على تصريح بإجراء تجارب تتضــمن مئات من الحيوانات . بالإضافة إلى ذلك فإن الحيوانات الفقارية المناسبة لإجراء

البحوث مكلفة . لذلك فإنه من النادر أن نجد رسومات وأشكال للعلاقات بين الجرعة – الاستجابة على الثديبات فى الدراسات المرجعية البحثية الحديثة . فى الغالب نجد قيمة تسمى LD50 يمكن تقديرها بدقة باستخدام قليل من الأفراد . LD50 الجرعة التى يتوقع أن تقتل نصف الأفراد المعرضين أو الذين تمت معاملتهم فى بعض الأحيان قد يرغب الباحث فى تحديد وتقدير الجرعات التى تقتل ٩٠% أو ١٠% وغيرها وهى الجرعات تسمى LD90 و LD10 على التوالى . يمكن تقدير هذه الجرعات بسهولة من منحنى الجرعة – الاستجابة ولكن هذه القيم أقل دقة من LD50 . إذا كنا ندرس نهايات تأثير Endpoints بخلاف الموت نستخدم المسمى ED50 (الجرعة الفعالة فى ٥٠% من مجموع الأفراد) وإذا كنا ندرس التركيزات وليس الجرعات نستخدم المسمى LC50 (التركيز القاتل فى ٥٠% من المجموع) ونستخدم EC50 (التركيز الفعال فى ٥٠% من المجموع) . بروتوكولات تقدير LD50 فى القوارض ميسرة لتقليل عدد الحيوانات الضرورية لعمل تقديرات جيدة لهذه المعايير .

تبعا للقانون ٨٣ / ٤٦٧ / EEC للاتحاد الأوربى فإن ٢٠ فرد من الجرذان قد تكون كافية للتقدير المناسب لمعيار LD50 . قيم LD50 فى الغالب تكون فى صورة ملليجرام من السم لكل كيلوجرام من وزن الجسم فى الحيوانات المختبرة مع فرضية أن ضعف الجرعة ضرورى لقتل الحيوان ذات الوزن المضاعف . لذلك يكون أسهل مقارنة بيانات السمية من أنواع مختلفة ومراحل حياتية وأجناس مختلفة . قيم LD50 أو القيم المرتبطة بها يجب ألا تؤخذ كقيم دقيقة بسبب الطبيعة الداخلية لهذه المعايير وكذلك صعوبات التقدير . حتى لو عرفنا أن قيمة LD50 الفعلية لمبيد الباراثيون كمثال على الفئران (LD50 = ١٢ مللجم / كجم تبعا لكتيب المبيدات Pesticide manual) وأعطيت هذه الجرعات للفئران وكانت n = ١٥ فإن احتمالات أن r = ٥ سوف تموت تكون P = ٠,٢٤٦ فقط . يمكن حساب ذلك بسهولة من الصيغة ذات الحدين . هذا ولو أننا نكون على ثقة بأنه ما بين ١ ، ٩ سوف تموت (P = ٠,٩٩٨) . قيم LD50 مفيدة جدا إذا لم نكن فى حاجة لمعرفة العدد الفعلى للموت والوفاة ولكننا نريد وصف سمية المركب عن طريق قيمة واحدة فقط . هناك حاجة لطرق إحصائية معقدة لتحديد حدود الثقة الحقيقية للجرعة LD50 . العديد من الطرق الإحصائية وضعت فى إصدارات العالم Finney , 1971 وكذلك Hewlett and Pluckett ، ١٩٧٩ . قد تستخدم بيانات برامج مثل Sigmaplot أو Graphpad prism . من البرامج البسيطة BASIC وهى متاحة (Trevors ، ١٩٨٦) بينما Caux and More , (1997) يصف استخدام Microsoft Excel . الجدول (٢-١) يوضح كيف إن السموم تقسم تبعا للجرعات النصفية القاتلة . LD50 .

جدول (٢-١) : التقسيم الشائع للمواد السامة

قسم السمية	LD50 (مللجم / كجم)	أمثلة LD50 (مللجم / كجم)
* متناهى الصغر	أقل من ١,٠	سم بوكيولينيم ٠,٠٠٠٠١
		الديكارب ١,٠
* شديد السمية	١ - ٥٠	باراثيون : ١٠
* متوسط السمية	٥٠ - ٥٠٠	ددت : ١١٣ - ١١٨
* ضعيف السمية	٥٠٠ - ٥٠٠٠	ملح الطعام : ٤٠٠٠
* غير سام عمليا	٥٠٠٠ - ١٥٠٠٠	جليفوسات : ٥٦٠٠
		اثيانول : ١٠٠٠٠
* غير سام	أكثر من ١٥٠٠٠	الماء

٢-٥- السمية الحادة والمزمنة Acute and Chronic toxicity : يجب التمييز الواضح والدقيق بين السمية الحادة والمزمنة . المواد التى تزال ببطء شديد ومن ثم تتراكم إذا أعطيت بجرعات صغيرة متعددة على امتداد وقت طويل وعندما تصل الجرعة لحد كبير بما فيه الكفاية تظهر أعراض التسمم . من الأمثلة الجيدة الكادميوم الذى يتراكم فى الكلى . من الأمثلة الأخرى الفوسفات العضوية التى يتكرر معاملة الحيوان بها بجرعات صغيرة فإنها تحدث تثبيط فى نشاط إنزيم الأسيتايل كولين استريز مقداره ٨٠% والذى يظهر أعراض سمية عصبية . بسبب أن التثبيط يكون غير عكسى جزئيا فإن جرعات صغيرة عديدة قد تسبب التسمم مع أن السم نفسه لا يتراكم . هناك سموم أخرى (مثل الايثانول) قد تعطى فى جرعات كبيرة ولكنها غير سامة لسنوات قبل أن تظهر أعراض السمية المزمنة (تليف الكبد Liver cirrhosis) بينما السمية الحادة تظهر فى صورة خلل ذهنى . فى العديد من الحالات فإن الجرعات الحادة وتحت الحادة قد تعطى أعراض سمية مزمنة أو تؤثر بعد سنوات عديدة من التسمم (تدخين السجائر والسرطان) أو تؤثر على أفراد الجيل التالى (ستليسترول قد يحدث ويسبب سرطان المهبل فى النسل من الإناث عند البلوغ) ... نحن نستخدم المسميات التالية :

- الجرعة الحادة : الجرعة التى تعطى خلال فترة أقل من ٢٤ ساعة .
- الجرعة تحت الحادة : الجرعات التى تعطى بين ٢٤ ساعة وشهر واحد .
- الجرعة تحت المزمنة : الجرعات التى تعطى بين شهر وثلاثة شهور .

- الجرعة المزمنة : الجرعات التى تعطى لأكثر من ثلاثة أشهر .

هـذه المسـميات تسـتخدم مع الثدييات حيث الأوقات تكون أقصر مع الحيوانات أو النـباتات قصـيرة العمر التى تستخدم فى الاختبارات . جرعة المبيد تجاه الآفة تكون فى العادة حادة بينما الجرعة التى يتعرض لها مستهلكى الأغذية المرشوشة تكون حادة .

٣- التداخلات Interactions

أحـد السـموم قد يكون أقل ضرراً عندما يؤخذ مع مركب كيميائى آخر . إذا أخذنا العمـى Blindness كنقطة نهاية للتسمم بالميثانول فإن الويسكى أو المشروبات الأخرى التى تحتوى الأيثانول سوف تقلل من سمية الميثانول بشكل واضح . عندما يوجد الايثانول فـإن الميثانول يحدث له تمثيل أكثر بطئاً إلى الفورمالدهيد وحمض الفورميك وهى المواد الضارة الحقيقية . لذلك فإن الايثانول يعتبر مضـاد تسمم هام للتسمم بالميثانول . الملاثيون مبـيد حشـرى فوسفورى عضوى ذات سمية منخفضة على الثدييات ولكنه لو أعطى مع جـرعة صغيرة من الباراثيون تزداد سميته مرات عديدة . هذا لأن البارااكسون وهو ناتج التمثيل السام للباراثيون يثبط نشاط إنزيم الكربوكسيل استريزيس التى تحول الملاثيون إلى مـادة حـامض ملاثيون غير الضارة . فى مثال آخر نقول أن المدخن يجب ألا يعيش فى منـزل ملـوث بالرادون ... ولو أن التدخين والرادون كلاهما يسبب سرطان الرئة إلا أن الدخان وغاز الرادون يتداخلا وحدوث المرض سوف يزداد عشرة مرات أو أكثر عما هو الحـال مع تعرض المدخنين للرادون (الرادون غاز خامل قد يتكون طبيعياً فى العديد من المعادن . الرادون قد ينفذ فى أرضيات البيوت ويسبب أضراراً صحية) .

قد يتداخل مركبان أو أكثر مما يؤثر على الأعراض التى تظهر على الفرد المعرض ومـن ثم يتغير عدد الأفراد التى تظهر عليها الأعراض محل التساؤل . التداخل قد يتسبب من إجراء المعاملة أو التعرض اللحظى أو المتتابع .

٣-١- تعـريفات Definitions : مـن الأهمـية ولـو أنه من الصعوبة إعطاء تعـريفات قاطعة للأنواع المختلفة من التداخلات أو الفعل المشترك . بسبب ندرة أن يكون منحنـى الجرعة – الاستجابة خطياً وبسبب أن الاستجابة النسبية لواحد أو أكثر من المواد التـى تعطـى منفردة أو مع بعضها لا يمكن أن تزيد عن واحد (١) فإننا لا يمكن تعريف التداخل الإضافى Additive كما فى الحالات حيث $P(a+b) = Pa + Pb$.

هـذا يجرى فى الغالب بشكل خاطىء أو غير صحيح . $P(a+b)$ فى هذا المقام هـى الاستجابة النسبية للمادتين a , b اللتان يعطيان معاً بجرعات A , B بينما Pa , Pb عـبارة عن الاستجابات النسبية المتوقعة عندما تعطى a , b منفصلين فى الحالات التى لا يـوجد فيها تداخلات ولكن يوجد فعل مشترك Joint action كما فى حالة الحيوانات التى

تتعــرض لاثنان من السموم في نفس الوقت ولكنهما يعملا بشكل مستقل فإن الكائنات تقتل بواحد أو أكثر والاستجابة النسبية تكون : $P(a+b) = Pa + Pb - Pa \times Pb$

الــتداخل الإضـافي يفضل أن يعرف على أنه الحالات التي فيها تقتل نصف جرعات LD50 للمركب A , B (LD50 (A) / 2 + LD50 (B) / 2) ٥٠% من الأفراد عندما تعطــيا معا . كمثال فإننا يمكن أن نستخدم زيت الباراثيون والبلادان ونقترح أن لهما قيم LD50 تساوي ١٢ ، ١٠ مللجم / كجم على التوالي . الجرعة التي تتكون من ٦ مللجم / كجم باراثيون زيتي مع ٥ مللجم / كجم بلادان سوف تقتل ٥٠% . (نفس المركبان فيهما نفــس المادة الفعالة – باراثيون) . إذا حدث موت أكثر من ٥٠% بواسطة هذا المخلوط تكــون فــي وضع حالة تقوية أو فعل مشترك إضافي فائق وإذا قتل عدد أقل تكون الحالة عبارة عن تضادية Antagonism أو فعل مشترك أقل من الإضافي Subadditive إذا كانــت إحــدى المــواد غير سامة بمفردها ولكنها تزيد سمية مادة أخرى تكون أمام حالة تنشــيط Synergism وإذا أدت المادة إلى خفض سمية مادة أخرى نكون أمام حالة تضاد Antagonisn أو تأثيــر مضاد Antidote . نهايات التأثير بخلاف ٥٠% موت يجب أن تســتخدم مــع نفــس الاعتــبارات . الطريق الأسهل لاختبار التداخلات وتعريف الأنواع المخــتلفة من التداخلات تتأتى من خلال عمل الشكل مشابة الضربة Isobole diagram (الشكل ٢-٥) .

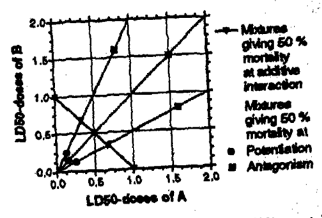


Figure 2.5 Isobolograms showing mixed doses giving 50% mortality in cases of additive interaction, potentiation, and antagonism. When given alone, LD50 = 1 unit for both substances.

شكل (٢-٥) : أشكال متشابهات الضربات Isobolograms توضح الجرعات المخلوطة التــي تعطي ٥٠% موت في حالات التداخل الإضافي والتقوية والتضاد . عندما تعطى منفردة LD50 = وحدة لكلا المادتين .

٣-٢- مشـــابهات الضربات Isoboles Bolos : (B o λ o σ) كلمة إغريقية يمكـــن أن تتـــرجم إلــــى ضـــربة (Ahit) كلمة Isobole يمكن أن تترجم إلى ضربات متشابهة Similar bits عند عمل الأيزوبول فإننا نقدر مخاليط مختلفة من الجرعات A , B وهمـــا معا يعطيان الاستجابة المقررة وكتلته ٥٠% قتل . العديد من المخاليط المختلفة التي أعطت الاستجابة المطلوبة تمثل بيانيا في رسم حيث كمية (A) تمثل بواسطة المحور (Y) وكمية (B) تمثل المحور – X (x – axis) .

في تجربة تقليدية الغرض منها معرفة كيف تتداخل المادتان B , A باستخدام معيار LD50 كنقطة نهاية يمكن أن تجرى على النحو التالي : في البداية يتم تحديد قيم LD50 لكـــل مـــن المادتـــين . يجرى عمل مخلوط بنفس القيم النسبية للجرعات النصفية LD50 وكمـــثال ١٠ × LD50 لكـــل مـــركب . بعد ذلك تعمل سلاسل من التخفيفات ويتم تقدير الجرعة LD50 للمخلوط . كذلك يتم اختبار سلاسل من التخفيضات كمثال

١٤ × LD50 (A) + ٧ × LD50 (B) و ٧ × LD50 (A) + ١٤ × (B)

LD50 . مكـــونات سلاســـل التخفيفات تعلم بثلاثة خطوط منقطة ومكونات المخاليط التي تعطى ٥٠% قتل تمثل كنقاط في الرسم .

تـــتم مقارنـــة موضع النقاط مع الموقع المتوقع للمخاليط ذات التداخل الإضافي وهو الخـــــط المســـتقيم المنحـــرف بين النقاط A منفردة أو B منفردة (مثال LD50B , LD50A) . إذا وقعت النقط خارج المثلث فإننا أمام حالة تضاد وإذا وقعت داخل المثلث تكون أمام حالة تقوية . إذا كانت أحد المواد غير سامة ولكنها تحور سمية المادة الأخرى فإننا نحصل على أشكال مشابهات الضربات (أيزوبول) . في هذه الحالة (B) غير سامة ولكنها تعمل عادة منشطة أو مادة تضادية للمركب (A) .

الـــنقاط فـــي الشـــكل (٢-٦) توضـــح أشكال مشابهات الضربات Isobolograms للمخالـــيط التـــي تعطى ٥٠% موت في حالة التنشيط أو التضاد عندما تكون إحدى المواد غير سامة . من أكثر أنواع التداخلات أهمية في توكسيكولوجيا المبيد هو التنشيط ومركب بيرونيل بتوكسيد من أكثر المواد المنشطة استخداماً . هذا المركب يثبط إنزيمات Cyp في الحشرات ذات الأهمية في تكسير وفقد سمية البيرثرينات والعديد من الكاربامات والمبيدات الأخـــرى . المـــركب بنفسه قليل السمية على الحشرات أو الثدييات ولكن وجوده يزيد من ســـمية العديد من المبيدات على الحشرات . في بعض الحالات يعمل المركب على خفض السمية .

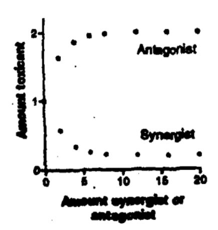


Figure 2.6 The composition of mixtures giving 50% kill in the case of synergism and antagonism when one substance is nontoxic.

شكل (٢-٦) : مكونات المخاليط التى تعطى ٥٠% قتل فى حالة التنشيط والتضاد عندما تكون إحدى المواد غير سامة .

٣-٣- ميكانيكيات التداخل Mechanisms & interactions : عندما تتفاعل مادتين كيميائيتين مع بعضهما كيميائيا ويكون الناتج ذات سمية مختلفة عن المواد المتفاعلة يطلق على هذه العملية بالتداخل الكيميائى. من الأمثلة الجيدة التسمم بالمبيد الحشرى زرنيخات الرصاص (Pb HA SO+) الذى يعالج بملح الكالسيوم اثيلين داى أمين تترا أسيتات و ٣,٢ – داى ميركابتون ١- بروبانول . هاتين المادتين من مضادات التسمم Antidotes تتفاعل مع زرنيخات الرصاص وتكون معقدات أقل سمية من الرصاص والزرنيخات . مضاد التسمم الأتروبين يعمل من خلال التداخل الوظيفى Functional يعمل الأتروبين على سد مستقبلات الأسيتايل كولين المسكارينية ومن ثم من السمية بالفوسفات العضوية أقل شدة وأقل خطورة . هناك نوع آخر من التداخل تتمثل فى أن المركب يحور النشاط الحيوى أو فقد سمية المركب الأخر . إنزيمات Cyp قد تحفز أو تثبط حيث أن مستودعات الجلوتاثيون قد تستنزف أو قد يحدث تثبيط لإنزيمات الكربوكسيل استرازات أو تبقى مشغولة بالوسائط الأخرى بخلاف السم .

٣-٤- أمثلة Examples

٣-٤-١- ببرونيل بتوكسيد : مبيد الباراثيون وغيره من الفوسفوروثيونات يجب أن ينشط حيويا إلى مشتقات الأوكسون حتى يحدث التأثير السام . هذا يجرى أساسا بواسطة إنزيمات Cyp والتى سيتم وضعها فيما بعد تثبيط إنزيمات Cpy بالببرونيل بتوكسيد أو

مركب SKF 525 A يجب أن يخفض من سمية البارثيون وغيره من الفوسفوروثيونات . هــذا ولو أن التجارب على الفئران أوضحت أن هذه ليست الحالة . أعراض ووقت الوفاة تحــدث متأخـرة ولكــنها ربمـــا تــرجع لإنــزيمات أكســدة أخرى (أوكسيديزيس مثل ليبوأوكســجندرس) حيث تتكون نفس كمية البارأوكسيون كما في المقارنة بالتدريج ولكن بــبطء أكثر . المعاملة المسبقة بالمواد المنشطة تزيد من سمية البارثيون والأزينوفوس – اثـيل ولكن مثبطي إنزيمات Cyp تخفض سمية البارثيون ميثيل بشكل درامي كبير . لقد لوحظ حدوث نظام مشابه مع مشتقات الأزينوفوس (جدول ٢-٢) . سبب حدوث ذلك أن مشــتقات الميثــيل ذات نظــام ســريع لفقــد الســمية مــن خــلال عملــية فقد المثلة Demethylation ومــن ثــم تحتاج إلى تنشيط حيوى سريع . إذا تأخر حدوث التنشيط الحيوى فإن طريق فقد السمية يسود الموقف .

التفاعلات التي تحدث مع الميثيل – باراثيون هي :

$$(CH_3O)_2P(=S)-O-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow{[O]} (CH_3O)_2P(=O)-O-C_6H_4-NO_2$$

$$(CH_3O)_2P(=S)-O-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow{GSH \rightarrow GSCH_3} (CH_3O)(^-O)P(=S)-O-C_6H_4-NO_2$$

جــدول (٢-٢) : تأثير المعاملة المسبقة بالبيبرونيل بتوكسيد ومركب SKF 525 A على سمية المبيدات الحشرية الفوسفاتية العضوية في الفئران

	24-h LD50 (mg / Kg)		
	Control	Piperonyl Butoxide	SKF 525 A
Insecticide	**(Corn oil , 1 h)**	**(400 mg / kg, 1 h)**	**(50 mg / kg , 1 h)**
Parathion – methyl	7.6	330	220
Ethyl parathion	10.0	5.5	6.1
Azinphos – methyl	6.2	19.5	11.8
Azinphos – ethyl	22.0	3.4	9.1

Source : Based on data from Levine , B. and Murphy, S.D. 1977 . Toxicol . Appl . Pharmacol., 40 , 393 – 406 .

الأكســدة وهى تفاعل تنشيط حيوى تثبيط بواسطة البيرونيل بتوكسيد بينما تفاعل فقد المــثللة الــذى يحفز بواسطة إنزيم جلوتاثيون ترانسفيرير لا يثبط • بيرونيل بتوكسيد هنا يعتبــر مضـــاد للميثيل براثيون ولكنه منشط لمعظم المبيدات الأخرى بما فيها الكاربامات والبيرثــرويدز . البيرثرينات تفقد سميتها سريعاً بواسطة أكسدة واحدة من مجاميع الميثيل وتحفز بواسطة إنزيمات Cyp .

Pyrethrum 1

CH_3, CH_3 C=CH — CO-O — CH_2 CH CH CH CH_2; CH_3 CH_3; O

[O] — Piperonyl butoxide

Inactive metabolite

HOOC, CH_3 C=CH — CO-O — CH_2 CH CH CH CH_2; CH_3 CH_3; O

٣-٤-٢- مبــيدات دلتا مترين والفينتروثيون : فى بعض الأحيان يمكن الكشف عن الــتداخلات حتى لو كانت الميكانيكيات الفعلية غير معروفة . كمثال ما يحدث فى مكافحة الجــراد . الجراد الرحال من الآفات الهامة فى إفريقيا . فى سبيل البحث عن مبيد مناسب أو مخلــوط مــن المبــيدات تم تجربة الفينتروثيون أو الدلتامترين منفردين أو فى مخاليط بواسطة B. Johannesen الخبير فى منظمة الأغذية والزراعة (FAO) الذى كان يعمل فى جزيرة موريشيوس . لقد جهزت سلاسل من التخفيفات بتراكيب ومكونات مختلفة وتم تقديــر قــيم LD50 لهــذه الخلائط . لقد تم توقيع هذه القيم كما فى الشكل (٢-٧) . من الشكل يتضح أن المبيدين يقوى كل منهما فاعلية الآخر .

لقــد كانــت قيمة LD50 للدلتا مترين منفردا ١,٢ ميكروجرام / جم حشرات بينما كانــت LD50 للفينتــروثيون ٣,٥ ميكروجرام / جم حشرات . من الواضح أن LD50 للمخالــيط ذات التراكيب المختلفة كانت أقل مما كان متوقعا مع التأثيرات الإضافية . لقد اســتخدمت مئات من الحشرات لتقدير جرعات LD50 الموقعة للمخاليط . التشتت الكبير يوضـــح عدم اليقين فى هذه التقديرات . جميع النقاط كانت داخل الخط للتأثيرات الإضـافية وقد حدثت بعض أنواع التقوية Potentiation .

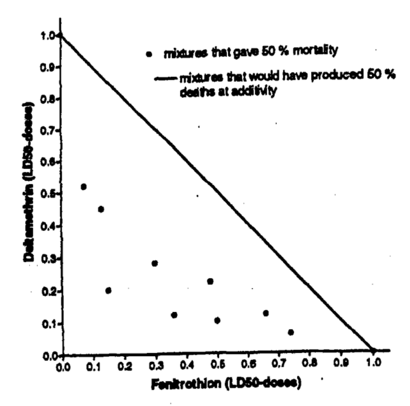


Figure 2.7 An isobologram of *Locusta migratoria* given mixed doses of deltamethrin and fenitrothion. Given separately, an LD50 dose of deltamethrin is 1.2 µg/g and of fenitrothion is 3.5 µg/g. The figure is based on data provided by Baard Johannessen and will be later published in full text.

شـــكل (٢-٧) : الأيزوبولوجـــرام للجراد الرحال الذى أعطى جرعات مختلطة من الدلتا متـــرين والفينتروثيون . عندما أعطيت منفردة جرعة LD50 للدلتامثرين ١,٢ ميكروجرام / جم والفينتروثيون ٣,٥ ميكروجرام / جم .

٣-٤-٣- الأتـــرازين والمبيدات الحشرية الفوسفاتية العضوية : فى بعض الأحيان تـــوجد أمثلة مثيرة للدهشة من التداخلات يمكن ملاحظتها . مبيد الحشائش الأترازين غير ســـام علـــى يـــرقات الهاموش ولكنه ذات تأثير منشط قوى للعديد من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية مثل الكلوربيريفوس والميثيل براثيون ولكنه لا يقوم بهذا التنشيط مع الملاثيون . معدل الأكسدة الزيادة للسموم الفعالة والاوكسونات أقترحت كإحدى ميكانيكيات التأثيـــر وكـــذلك زاد مستوى إنزيمات Cyp . الشكل (٢-٨) يوضح تأثير مبيد الحشائش تأثيـــر مبيد الحشائش أترازين على سمية الكلوربيريفوس . البيانات من تجارب Belden and Lydy (2000) توضح حدوث تنشيط تقليدى .

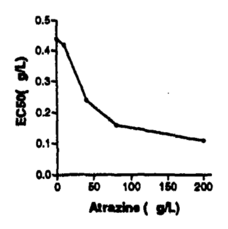


Figure 2.8 The effect of atrazine on the toxicity of chlorpyriphos. (Data from Belden, J. and Lydy, M. 2000. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19, 2266–2274.)

شكل (٢-٨) : تأثير الأترازين على سمية الكلوربيريفوس

بيانات مأخوذة من : Belden , J. and Ledy , M. (2000) المنشورة فى Environ . Toxicol . Chem . 19 , 224 - 2274

الباب الثالث

إنتاج واستهلاك المبيدات على مستوى العالم وأمريكا ومصر

١- على مستوى العالم وفى أمريكا

بعد أن اشتدت حملات التهويل الظالمة عن استخدام المبيدات فى مصر وأصبح الكل يتسابق ويتبارى فى توجيه الاتهامات هنا وهناك والجميع معلوماته قاصرة وكل منهم يريد أن يقول أنا موجود ومن ثم فأنا أعرف . والنتيجة تشويش وإساءة بالغة للزراعة المصرية والصادرات الزراعية وذعر بين العامة والخاصة عن احتمالات الإصابة بالأورام السرطانية وغيرها من الأمراض الفتاكة والخوف من الحاضر والمستقبل . لقد توارى صوت الحقيقة والعقل والمعرفة وأختلط الحابل بالنابل وكأننا نهدم وندمر الحياة وكأن المبيدات واستخداماتها نمط حياة تدخل فى كل شىء عن قصد أو عرضياً وأصبحت الأداة وسيلة لمن يريدون إحداث المرض والعقم وانقلاب الجنس وتدمير جهاز المناعة فى الإنسان المصري المكافح الذى لا حول له ولا قوة . على الجانب الأخر يحاول الجانب المسئول عن تسجيل وتداول ومنع وتعليق المبيدات الخطرة إلى شرح وجهة نظرهم عما يدور على ساحة المبيدات ويركزون على أن الحل قادم لا محالة وهو يتمثل فى تعظيم الاعتماد على ما هو معمول به فى الاتحاد الأوروبى . معقل الأمن والأمان للإنسان الأوروبى فهو المثل الذى يجب أن نقتدى به وكأن تشريعاتنا واهية وتبارى هذا الفريق فى الظهور فى وسائل الإعلام المرئية والمسموعة والمقرؤة بلا داعى وبانفعال شديد مما أعطى الفرصة لمن يتهكم عليهم ويثير الأقاويل مع أنهم كانوا فى غنى عن هذه المهاترات طالما أن قراراتهم مدروسة جيداً وبشفافية مطلقة كما يقولون فها هو قائد المسيرة يدافع عن نفسه ويريد أن يتأكد العامة والخاصة أنه ليس بغريب عن الأمور المتعلقة بالمبيدات والكل يعرف سيرته الذاتية وعلاقته بعلوم النبات وليس المبيدات . لقد صدقت مقولتى فى إحدى الندوات بأن التعامل مع المبيدات أصبحت مهنة من لا مهنة له ... على نفس المنوال أصبح كل من ليس له هوية يدعى أنه علم وقطب من أعلام البيئة .

من أفضل ما قيل وله مصداقية كبيرة أن استهلاكنا فى مصر للمبيدات بكافة أنواعها ضئيل للغاية مقارنة بالدول المتقدمة خاصة الولايات المتحدة الأمريكية مع الفارق فى النسب . كميات المبيدات التى نستوردها ونستخدمها فى مكافحة الأفات الزراعية لا تذكر بالنسبة للإنتاج العالمى من المبيدات وما يستخدم فى الدول المتقدمة ونفس الكلام بالنسبة لمرات استخدام المبيدات على محصول معين . كل المبيدات التى تستخدم فى مصر أقل عما هو مستخدم فى ولاية كاليفورنيا كمثال . توضيح هذا الأمر والتأكيد على أن جميع المشاكل الناجمة عن المبيدات الزراعية على الإنسان والحيوان والنبات والماء والهواء

والكائنـــات المســـتهدفة وغيـــر المستهدفة والنافعة ما هي إلا بسبب سوء الاستخدام سواء بالاختيـار الخاطـــيء لنوعية المبيدات أو استخدامها وتخزينها والتخلص منها بطرق غير مناسبة وهذا ما سأحاول توضيحه في هذا المقام .

لقد صدر تقرير عن صناعة المبيدات في أمريكا في مارس ٢٠٠٦ وقد اعتمد التقرير على الإحصائيات عن الإنتاج والاستهلاك والاستثمار في عام ٢٠٠٥ . التقرير موجود في موقع الإنترنت .

KNOW tify www.knowtify.net
contact@krsnetwork.com

لقـد تـم إعـداد هذا التقرير الأول بواسطة وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA وتم تنظـيمه علـى أساس المراتب وتعريف الشركات الجديدة والكيمائيات الفعالة والمنتجات وأكبـر ٢٥ شركة في عدد المنتجات المسجلة وأكبر ٢٥ شركة قدموا منتجات عام ٢٠٠٥ وأكبر ٢٥ مادة فعالة في المنتجات التجارية وأكبر ٢٥ آفة تكافح بهذه المركبات وأكبر ٢٥ موقـع لهذه المنتجات من المبيدات وأكبر ٢٥ موقع تتمتع بتشريعات وقيود للتسجيل وأكبر ٢٥ سـجل للمبـيدات عـام ٢٠٠٥ . اشتمل التقرير كذلك على أسماء وعناوين الشركات الجديـدة وتلك الجديدة في الولايات المتحدة والمنتجات الجديدة وكمية مستحضر كل منها وكمـية كـل مبيد والمواد الفعالة الجديدة والتسجيلات الجديدة لكل مادة فعالة والمركبات المقيدة الاستخدام الجديدة والملفات الجديدة عام ٢٠٠٥ والمنتجات الجديدة التي سجلت في هـذا العام على القمح وفول الصويا والذرة وفي ملاعب الجولف والمستحضرات الجديدة في هذه الملاعب والمنتجات الجديدة لمكافحة آفات الأخشاب .

كمـا هو معروف فإنه تحت القانون الفيدرالي للمبيدات الحشرية والفطرية ومبيدات القـوارض FIFRA والقانـون الفيدرالي للغذاء والهواء ومواد التجميل (FFDCA) فإن وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA في تعاون مع الولايات والوكالات الأمريكية مثل هيئة الغـذاء والـدواء FDA ووزارة الـزراعة الأمريكية USDA مسئولة عن تنظيم إنتاج واستخدام المبيدات في الولايات المتحدة الأمريكية .

لقـد وضع هذا التقرير لتزويد رجالات التشريع في الصناعة وهؤلاء المهتمون بهذا الموضوع طلقات سريعة للتغيرات الكبرى التي سجلت في وكالة EPA خلال عام ٢٠٠٥ وكـذلك تـرتيب الشـركات والكيميائيات من حيث الحجم والسيادة . سوف تصدر تقارير أخرى مشابهة في المستقبل .

بالـرغم من عدم توفر بيانات عن مبيعات المبيدات عام ٢٠٠٥ فإن البيانات المتاحة فـي ذلـك الوقت من قبل الوكالة شملت ٢٠٠٠ – ٢٠٠١ وهي تعطي القاريء فكرة عن حجم السوق واتجاهات صناعة المبيدات .

البيانات التاريخية للمبيعات Historical sales data

لقد وصل الإنفاق العالمى الكلى ما يزيد عن ٣٢,٥ بليون دولار أمريكى عام ٢٠٠٠ ومـا يقـارب ٣٢,٠ بلـيون دولار أمريكى عام ٢٠٠٠ (جدول ٧ – ٦) . الإنفاق على مبـيدات الحشـائش احتل الجزء الأكبر من الإنفاق الكلى (أكثر من ٤٠%) يليه الإنفاق علـى المبيدات الحشرية والفطرية وغيرها من المبيدات على التوالى . لقد انخفض الإنفاق الكلـى فى عـام ٢٠٠١ مما يعكس نقص الإنفاق فى جميع مراتب المبيدات (شكل ٧ – ٣٤) .

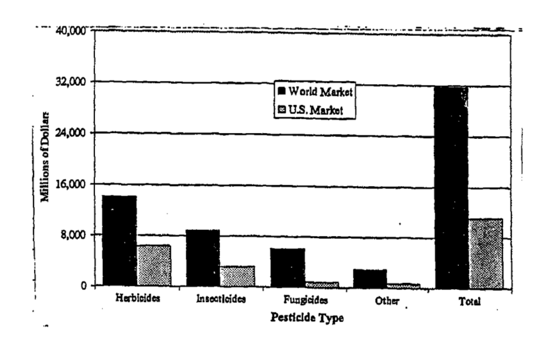
لقـد وصل الإنفاق الكلى على المبيدات فى الولايات المتحدة الأمريكية أكثر من ١١ بلـيون دولار فى أعوام ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ بنسب تشابه الإنفاق العالمى مع نسبة أكبر نسبيا فى إنفاق أمريكا على مبيدات الحشائش (جدول ٧–٦) . إنفاق الولايات المتحدة الأمريكية على المبيدات يمثل أكثر من ٣٣% من جملة الإنفاق العالمى على المبيدات وأكثر من ٤٠ % علـى مبـيدات الحشـائش وأكثر من ٣٣% من جملة الإنفاق العالمى على المبيدات الحشـرية وأكثـر من ١٠ ، ٢٥% من الإنفاق العالمى على المبيدات الفطرية والمبيدات الأخرى على التوالى .

جدول (٧–٦) : الإنفاق العالمى وفى الولايات المتحدة الأمريكية على مستوى المستخدم مع نوع المبيد وتقديرات ٢٠٠ و ٢٠٠١ .

Year	World Market		U.S. Market		U.S. Percentage of World Market
Type	Mil $	%	Mil $	%	
2000					
Herbicides 1	14.319	44	6.365	57	44
Insecticides 2	9.102	28	3.129	28	34
Fungicides 2	6.384	19	860	8	13
Other 3	2.964	9	811	7	27
Total	32.769	100	11.165	100	34
2001					
Herbicides 1	14.118	44	6.410	58	45
Insecticides 2	8.763	28	3.124	28	36
Fungicides 2	6.027	19	835	8	14
Other 3	2.848	9	721	7	25
Total	31.756	100	11.090	100	35

specially biocides, and chlorine/hypochlorites. Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys, Cropnosis Limited data, and EPA proprietary data.

1. "Herbicides" include herbicides and plant growth regulators.
2. "Insecticides" and "fungicides" exclude sulfur and petroleum oil.Note: Totals may not add due to rounding. Table dose not cover wood preservatives,
3. "Other" includes nematicides, fumigants, rodeenticides, aquatic and fish/bird pesticides, other miscellaneous conventional pesticides, plus other chemicals used as pesticides (e.g., sulfur and petroleum oil).



شـكل (٣-٣٤) : الإنفاق العالمى وفى الولايات المتحدة الأمريكية للمبيدات على مستوى المستخدم تبعاً لنوع المبيد على أساس تقديرات عام ٢٠٠١ .

القيمة النقدية للمبيدات فى أمريكا : على مستوى المنتج أو الصانع

الجـدول (٣-٧) يلخـص متوسـط قيمة المبيدات فى عامى ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ على مسـتوى المنـتج أو الصانع بما فيها الإنتاج والتصـديـر والاستيـراد والإمداد (القيمة الكلية والصافية) .

جـــدول (٣-٧) : قـــيم إنـــتاج وتصـــدير واستيراد وإمداد المبيدات فى الولايات المتحدة الأمريكية على مستوى المنتج أو الصانع .

Category	Annual Sales
(Billions of 2000 and 2001)	
Average of 2000 and 2001	
Production	9.3
Imports	1.0
Total Supply	10.3
Exports	1.6
Net Supply	8.7

Note: Excludes industrial wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites. Includes conventional pesticides and other chemicals used as pesticides (e.g., sulfur and petroleum oil). Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys, USDA Foreign Agricultural Service's Trade Internet System (http://www.fas.usda.gov/ustrade), and EPA proprietary data.

يوضح الجدول متوسط المبيعات السنوى للمبيدات فى أمريكا عامى ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ مـــع المراتب المختلفة لهذه المبيعات حيث وصلت متوسطات الإنفاق على إنتاج المبيدات ٩,٣ بلـــيون دولار فى مقابل استيراد بقيمة واحد بليون دولار يقابلها مبيعات كلية بمقدار ١٠,٣ بلـــيون دولار أمريكـــى فى حين بلغت الصادرات ١,٦ بليون دولار أى أن صافى الإمدادات بلغ ٨,٧ بليون دولار . هذه البيانات لا تتضمن المواد الحافظة للأخشاب خاصة المبـــيدات الحـــيوية والمـــواد الكلورينية / هيبو كلوريت . تشمل القائمة المبيدات التقليدية وغيرها من الكيميائيات المستخدمة كمبيدات (مثل الكبريت وزيت البترول) .

الإنفاق على المبيدات فى الولايات المتحدة الأمريكية : المستخدمين

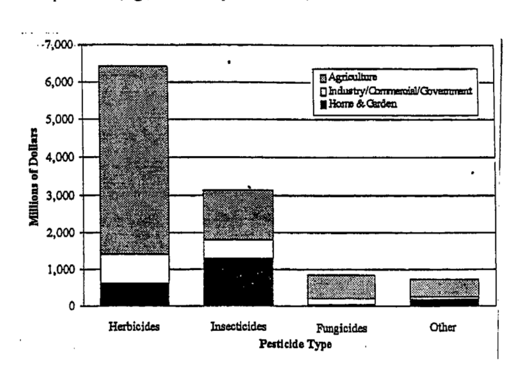
بينما سجل عام ٢٠٠١ انخفاض طفيف فى الإنفاق إلا أن الفقد فى المبيعات فى قطاع الـــزراعة لجمـــيع أنـــواع المبيدات تكافأ بشكل كامل مع زيادة الإنفاق فى القطاعات غير الـــزراعية (الصناعة / التجارة / الأعمال الحكومية / المساكن والحدائق) . الإنفاق فى قطاع الزراعة كان يمثل أكثر من ثلثى الإنفاق فى السنتين . الإنفاق على مبيدات الحشائش ساد جميع القطاعات فيما عدا قطاع الإسكان والحدائق حيث كانت المبيدات الحشرية تمثل أكثر من ٦٠% من جملة الإنفاق (جدول ٣-٨) وشكل (٣-٣٥) .

جـدول (٣-٨) : الإنفـاق علـى المبـيدات من جانب مستخدميها فى أمريكا تبعا للنوع والسوق على أساس تقديرات ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ .

Year	Herbicides / Plant Growth Regulators		Insecticides/ Miticides		Fungicides		Other 1		Total	
Market Sector	Mil $		Mil $		Mil $		Mil $		Mil $	%
2000										
Agriculture	5.007	79	1.411	45	647	75	547	67	7.612	68
Ind/Comm/Gov	762	12	468	15	172	20	83	10	1.485	13
Home & Garden	596	9	1.250	40	41	5	181	22	2.068	19
Total	6.365	100	3.129	100	860	100	811	100	11.165	100
2001										
Agriculture	4.987	78	1.326	42	615	74	476	66	7.404	67
Ind/Comm/Gov	792	12	510	16	172	·21	61	8	1.535	14
Home & Garden	631	10	1.288	41	48	6	184	26	2.151	19
Total	6.410	100	3.124	100	835	100	721	100	11.090	100

Note: Totals may not add to rounding. Table dose not cover industrial wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites. Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.

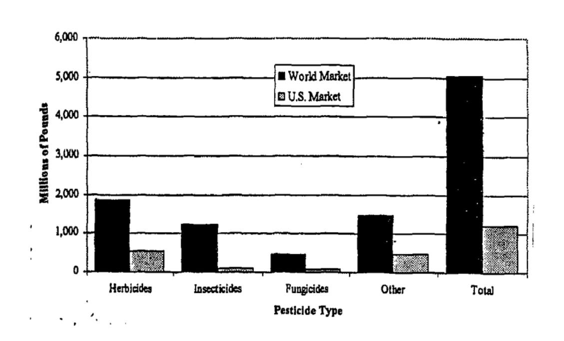
1. "Other" includes nematicides, fumigants, rodenticides, molluscicides, aquatic and fish/bird pesticides, other miscellaneous conventional pesticides, plus other chemicals used as pesticides (e.g., sulfur and petroleum oil).



شـكل (٣-٣٥) : الإنفاق على المبيدات من قبل المستخدمين فى أمريكا على أساس نوع المبيد وقطاع السوق فى تقديرات ٢٠٠١ .

كمية المبيدات المستخدمة فى أمريكا : الكميات الكلية

الكمية الكلية من المبيدات المستخدمة فى الولايات المتحدة الأمريكية كانت تقارب ٥ بليون رطل عامى ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ (جدول ٣-٩) وشكل (٣-٣٦) . هذا التقدير يتضمن المبيدات التقليدية والمواد الحافظة للأخشاب خاصة المبيدات الحيوية والمبيدات الكلورين / هيبوكلوريت . من بين ما يزيد عن ٢,٥ مليون رطل استخدمت زادت كمية الكلورين / هيبوكلويت . جميع مجاميع المبيدات الأخرى . التقديرات الخاصة بالاستخدام على أساس المجموعة فيما يتعلق بالكمية المستخدمة المقدرة والتغير فى الكمية المقدرة المستخدمة من مجموعة المبيد مشتقة ومأخوذة من قاعدة البيانات العامة وتلك الخاصة بوكالة حماية البيئة الأمريكية EPA .



شكل (٣-٣٦) : كميات المواد الفعالة التى تنتج على مستوى العالم وأمريكا على مستوى المستخدمين على أساس نوع المبيد وتقديرات ٢٠٠١ .

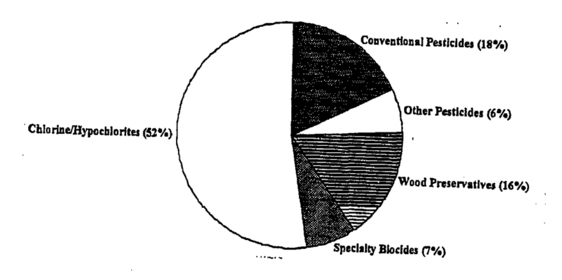
جدول (٣-٩) : كمية المبيدات المستخدمة فى أمريكا على أساس مجموع المبيد وتقديرات عامى ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ .

Pesticide Group	Total (Million Pounds)	
	2000	2001
Conventional Pesticides	926	888
Other Pesticides 1	308	315
Specially Biocides	353	363
Chlorine/Hypochlorites	2.532	2.609
Wood Preservatives 2	809	797
Total	4.928	4.972

1. "Other pesticides" include other chemicals used as pesticides (e.g., sulfur and petroleum oil).
2. Source: American Wood Preservatives Institute (AWPI) and EPA proprietary data. "Wood Preservatives" include creosote, pentachlorophenol, and chromated copper arsenate (CCA).

كمية المبيدات المستخدمة فى أمريكا : المبيدات التقليدية

يوضح الجدول (٣-١٠) وشكل (٣-٣٧) أن كميات المبيدات التقليدية التى استخدمت فى عام ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ بلغت إجماليا ٩٢٦ ، ٨٨٨ مليون رطل مادة فعالة على التوالى . هذه المرتبة من استخدام المبيدات تأتى فى أعلى مرتبة ثانية من بين مجاميع المبيدات فى أمـريكا بعد الكلورين / هيبوكلوريث . هذا الجدول يوضح تحرر هذا الاستخدام تبعا لنوع المبـيد وقطـاع السـوق . الكمية المستخدمة فى قطاع الزراعة تمثل غالبية الكمية الكلية المسـتخدمة فـى كلا السنتان مع القطاعين غير الزراعيين (الصناعة / التجارة / القطاع الحكومـى / المساكن / الحدائق) وهى تصل تراكميا لأقل من ٢٥% من الاستخدام الكلى كـل سنة . الكمية المستخدمة فى قطاع الزراعة تمثل غالبية الكمية الكلية المستخدمة تبعا لـنوع المبيد فى كلا السنتين وكذلك تمثل أكثر من ٦٠% من الكمية الكلية المستخدمة مع كل نوع فيما عدا المبيدات الفطرية عام (٢٠٠٠) (٥٩%) وفى سنة ٢٠٠١ كانت تمثل ٥٨% . مسـتويات الاستخدامات المقدرة تعتمد على الكمية المستخدمة المقدرة والتغيرات فـى الكمية المستخدمة من المبيدات التقليدية بواسطة القطاع والنوع والمأخوذة من قاعدة البيانات العامة ووكالة حماية البيئة الأمريكية EPA .

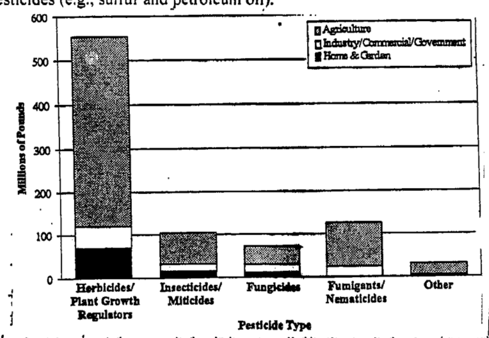


شكل (٣-٣٧) : كمية المبيدات المستخدمة فى أمريكا على أساس مجموعة المبيد فى تقديرات ٢٠٠١ .

جـدول (٣-١٠) : كمـية المواد الفعالة المستخدمة من المبيدات التقليدية فى الولايات المتحدة الأمريكية بواسطة نوع المبيد وقطاع السوق على أساس تقديرات ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ .

Year	Herbicides/ Plant Growth Regulators		Insecticides/ Miticides		Fungicides		Nematicide/ fumigant		Other conventional 1		Total	
Sector	Mil lbs of active		Mil lbs of active		Mil lbs of active		Mil lbs of active		Mil lbs of active		Mil lbs of active	%
2000												
Agriculture	432	80	90	74	44	9	131	84	25	78	722	78
Ind/Comm/ Gov	48	9	17	14	19	6	24	15	6	19	114	12
Home & Garden	62	11	15	12	11	5	1	1	1	3	90	10
Total	542	100	122	100	74	100	156	100	32	100	926	100
2001												
Agriculture	433	78	73	70	42	58	102	80	25	83	675	76
Ind/Comm/ Gov	49	9	15	14	19	26	24	19	4	13	111	13
Home & Garden	71	13	17	16	12	16	1	1	1	3	102	11
Total	553	100	105	100	73	100	127	100	30	100	888	100

Note: Totals may not add due to rounding. Table dose not cover industrial wood preservatives, specially biocides, chlorine/hypochlorites, and other chemicals used as pesticides (e.g., sulfur and petroleum oil).



شـكل (٣-٣٨) : كمية المواد الفعالة للمبيدات التقليدية المستخدمة فى أمريكا على أساس نوع المبيد وقطاع السوق فى تقديرات ٢٠٠١ .

المـــواد الفعالـــة للمبـــيدات التقليدية الأكثر شيوعاً واستخداماً فى الولايات المتحدة الأمريكية فى قطاع الزراعة عام ٢٠٠١

الجـــدول (٣-١١) يوضح ٢٥ من المواد الفعالة للمبيدات التقليدية المستخدمة بشيوع فـــى قطاع الزراعة عام ٢٠٠١ والسنوات السابقة القريبة . لقد كان الجليفوسات هو أكثر مـــادة فعالـــة استخدمت عام ٢٠٠١ (ما بين ٨٥ مليون و ٩٠ مليون رطل) حيث حلت محـــل مبيد الحشائش أترازين والذى ساد استخدام المبيدات الزراعية لسنوات عديدة . ١٥ مـــن بـــين إجمالـــى ٢٥ مادة فعالة احتلت القمة كمبيدات حشائش كان منها ثلاثة مبيدات فطـــرية ، مبيدين حشريين ، أربعة مدخنات وواحد منظم نمو نباتى . الترتيب يعتمد على عـــدد الأرطـــال المقـــدرة من المبيدات التقليدية التى استخدمت فى قطاع الزراعة والتى تحصل منها قاعدة بيانات EPA والقاعدة العامة.

المـــواد الفعالـــة من المبيدات التقليدية الأكثر شيوعاً واستخداماً فى القطاعات غير الزراعية فى الولايات المتحدة الأمريكية

هـــذا القطـــاع يتـــناول أكثـــر عشرة مواد فعالة مستخدمة فى المبيدات التقليدية فى القطاعين غير الزراعيين (المساكن والحدائق ، الصناعة والتجارة والقطاع الحكومى) فى أعـــوام ٢٠٠١ ، ١٩٩٩ . فـــى كلا القطاعين كان مبيد الحشائش الهورمونى ٤,٢ -د من أكثـــر المـــواد الفعالة استخداماً حيث تراوحت الكميات المستخدمة ما بين ٨ ، ١١ مليون رطـــل فى قطاع السكنى والحدائق وبين ١٦ ، ١٨ مليون رطل المستخدمة فى الصناعة / الـــتجارة / القطـــاع الحكومى (جدول ٣-١٢) . سبعة مواد فعالة من العشرة القمة فى قطاع المنازل والحدائق كانت من مبيدات الحشائش واثنان من المبيدات الفطرية واثنان من المبـــيدات الحشرية . كما لوحظ فى الجدول (٣-١٣) بسبب حقيقة أن بعض المستخدمين يســـتخدمون المبـــيد فى كلا السوقين فقد يكون هناك بعض الاستخدامات المدونة فى أحد الأسواق والتى قد تحدث فى السوق الأخر . الترتيب يعتمد على الكمية المستخدمة المقدرة مـــن المبـــيدات التقليدية فى القطاع غير الزراعى وهى مأخوذة من قاعدة بيانات الوكالة EPA .

جـــدول (٣-١١): معظم المواد الفعالة الاكثر شيوعا واستخداما من المبيدات التقليدية في قطـــاع التســـويق الزراعـــي في أعوام ٢٠٠١ ، ١٩٩٩ ، ١٩٩٧ ، ١٩٨٧ المقررة (مرتبة بالمليون رطل مادة فعالة ٠

Active ingredient	Type	2001		1999		1997		1987	
		Rank	Range	Rank	Range	Rank	Range	Rank	Range
Glyphosate	H	1	85-90	2	67-73	5	34-38	17	6-8
Atrazine	H	2	74-80	1	74-80	1	75-82	1	71-76
Metam Sodium	Fum	3	57-62	3	60-64	3	53-58	15	5-8
Acetochlor	H	4	30-35	4	30-35	7	31-36	NA	NA
2,4-D	H	5	28-33	6	28-33	8	29-33	5	29-33
Malathion	I	6	20-25	7	28-32	NA	NA	NA	NA
Methyl Bromide	Fum	7	20-25	5	28-33	4	38-45	NA	NA
Dichloropropene	Fum	8	20-25	11	17-20	6	32-37	4	30-35
Metolachlor-s	H	9	20-24	12	16-19	NA	NA	NA	NA
Metolachlor	H	10	15-22	8	26-30	2	63-69	3	45-50
Pendimethalin	H	11	15-19	10	-22	9	4-28	10	10-13
Trifluralin	H	12	12-16	9	18-23	10	1-25	6	25-30
Chlorothalonil	F	13	8-11	13	-11	15	7-10	19	5-7
Copper Hydroxide	F	14	8-10	15	8-10	13	10-13	19	5-7
Chlorpyrifos	I	15	-10	16	8-10	14	9-13	14	6-9
Alachlor	H	16	6-9	17	7-10	12	13-16	2	55-60
Propanil	H	17	-9	18	7-10	22	6-8	13	7-10
Chloropicrin	Fum	18	5-9	14	8-10	25	5-6	NA	NA
Dimethenamid	H	19	6-8	20	6-8	20	6-9	NA	NA
Mancozeb	F	20	6-8	21	6-8	17	7-10	21	4-6
Ethephon	PGR	21	5-8	24	5-6	NA	NA	NA	NA
EPTC	H	22	5-8	19	7-9	18	7-10	8	7-21
Simazine	H	23	5-7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Dicamba	H	24	5-7	22	6-8	16	-10	23	4-6
Sulfosate	H	25	3-7	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Note: List is limited to conventional pesticides and does not includes sulfur and petroleum oil usage. H herbicide; I, insecticide; Fum, fumigant; F, fungicide; and PGR, plant growth regulator. NA indicates that an estimate is not available. Source: EPA estimates based on USDA/NASS (http://www.usda.gov/nass) and EPA proprietary data.

جدول (٣-١٢) : المواد الفعالة للمبيدات التقليدية الأكثر شيوعا فى القطاعين غير الزراعيين فى ١٩٩٩ ، ٢٠٠١ (مرتبة على أساس مليون رطل مادة فعالة) .

Active Ingredient	Type	2001		1999	
		Rank	Range	Rank	Range
2,4-D	H	1	16-18	1	7-20
Glyphosate	H	2	3-15	2	11-14
Copper Sulfate	F	3	-6	3	5-7
Pendimethalin	H	4	3-5	4	3-5
Chlorothalanil	F	5	4	7	2-4
Chlorpyrifos	I	6	2-4	5	3-5
Diuron	H	7	2-4	8	2-4
MSMA	H	8	2-4	6	2-4
Triclopyr	H	9	1-3	10	1-3
Malathion	I	10	1-3	9	1-3

Note: Includes applications to homes and gardens by professional applications. Does not include sulfur or petroleum oil. H indicates herbicide; and F, fungicide. Source: EPA proprietary data.

جـــدول (٣-١٣) : أراضـــى المـــزارع والأراضى التى حدث فيها حصاد وعدد الزراع والمزارع التى استخدمت مبيدات .

Land in Farms (acres)	941M
Land Harvested (acres)	311M
Total Number of Farms	2.156M
Total Number of Farms with Cropland	1.661M
Total Number of Farms with Harvested Cropland	1.411M
Number of Farms Using Chemicals for:	
Insects on Crops/Orchards	366.000
Nematodes	43.000
Diseases on Crops/Orchards	112.000
Weed/Grass/Brush	685.000
Defoliation/Fruit Thinning	51.000
Any or all of the above	941.000
Any or all of the above plus fertilizer	1.325.000

Source: Estimates based on 1992 EPA National Home and Garden Pesticide Use Survey and 2001 EPA estimates of the number of certified private and commercial applicators.

جدول (٣-١٤) : عدد السكان الأمريكان الذين يستخدمون مبيدات .

Pesticide Type	U.S. Households
Insecticides	59 Million
Fungicides	14 Million
Herbicides	41 Million
Repellents	53 Million
Disinfectants	59 Million

جدول (٣-١٥) : يوضح نصيب أمريكا من كميات المواد الفعالة للمبيدات التقليدية فى القطاعين الزراعى وغير الزراعى على أساس تقديرات ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١

Year	U.S.	Agricultural market sector		Non-Agricultural Market Sector	
	Mil lbs of a.i.	Mil lbs of a.i.	% of U.S.	Mil lbs of a.i.	% of U.S.
2000	926	722	78	204	22
2001	888	675	76	213	24

Note: Conventional pesticides only, excluding sulfur, petroleum oil and other chemicals used as pesticiders (e.g., sulfuric acid and insect repllents), wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.

يوضح الجدول أن القطاع الزراعى يمثل أكثر من ٧٥% من الكمية الكلية من المبيدات التقليدية التى استخدمت ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ .

٢-١- استجابة مصر لمدونة السلوك الدولية عن توزيع المبيدات واستعمالها

مقدمة

مـدون السـلوك الدولية عن توزيع المبيدات واستعمالها ثم اعتمادها من قبل مجلس مـنظمة الأغذية والزراعة المتحدة في نوفمبر ٢٠٠٢ وتم صدور النسخة المنقحة منها فى ٢٠٠٣ وأعـيد طـبعها فى عام ٢٠٠٤ وتعتبر مدونة السلوك الدولية عن توزيع المبيدات واسـتعمالها واحـدة مـن أولى مدونات السلوك الطوعية التى تدعم الأمن الغذائى وتوفر الحمايـة للإنسان والبيئة معاً . اعتمدها المؤتمر العام للمنظمة فى دورته الثالثة والعشرين عـام ١٩٨٥ ثـم عدلت بعد ذلك فى الدورة الخامسة والعشرين فى ١٩٨٩ ثم عدلت فى نوفمبـر ٢٠٠٢ وتـم صـدور النسخة المنقحة منها فى عام ٢٠٠٣ وأعيد طبعها فى عام ٢٠٠٤ . وتتضـمن مدونـة السـلوك الدولية اثنى عشر مادة تختص بأهداف المدونة – الشـروط والـتعاريف – إدارة المبيدات – اختبار المبيدات – تقليل المخاطر على الصحة والبيئة – المتطلبات التنظيمية والفنية – توافر المبيدات واستعمالها – التوزيع والتجارة – تـبادل المعلـومات – وضـع بطاقة البيانات على عبوات المبيدات وتعبئتها وتخزينها – الإعـلان – رصد المدونة والتقيد بها إضافة إلى ملاحق خاصة بصكوك السياسات الدولية فى مجال إدارة المواد الكيميائية وحماية البيئة والصحة العامة والتنمية المستدامة والتجارة الدولية ذات الصلة بالمدونة وملحق آخر خاص بقرار مجلس منظمة الأغذية والزراعة رقم ١ / ١٢٣ والـذى يتضـمن النسـخة المنقحة لمدونة السلوك الدولية عن توزيع المبيدات واستعمالها .

وفـى عـام ١٩٨٦ ظهر أول استبيان يغطى كل مواد مدونة السلوك وذلك بغرض تكـوين قاعـدة أساسية للدراسة فى منطقة الشرق الأدنى . ولتقييم التقدم الحادث فى تنفيذ المدونـة فى كل دولة تم إرسال استبيان مشابه للحكومات فى عام ١٩٩٣ . تم عقد ورشة عمـل فى القاهرة لإيضاح الموقف العام تجاه تنفيذ مدونة السلوك فى ١٩ دولة من الشرق الأدنى .

الغـرض مـن الاستبيان الثالث والذى أجرى فى يناير ٢٠٠٤ هو قياس مدى التقدم الحـادث مـنذ حصر عام ٩٣ / ٩٤ فى مجال تسجيل المبيدات – استخدامها – إدارتها – وتنفيذ القرارات الدولية الخاصة بإدارة المبيدات – ويحتوى الاستبيان على ثلاثة أجزاء – الجـزء الأول خـاص بتقيـيم تنفـيذ مدونة السلوك والجزء الثانى يرتبط بالموقف تجاه الاتفاقـيات الدولية ذات العلاقة والجزء الثالث يعطى الموقف الحقيقى عن استهلاك المبيد فى كل دولة .

وتتضـمن النتائج المتوقعة من هذا الاستبيان إتاحة الفرصة لكل دولة لتقييم السياسة الوطنـية والعالمية فى مكافحة الآفات وتكوين قاعدة معلومات خاصة بالشرق الأدنى على

مستوى السياسات الوطنية والعالمية – وكذا تقدير الاحتياجات الفنية ودفع الإدارة المتكاملة للأفات لحماية صحة الإنسان والبيئة فى كل دولة .

تنفيذ مدونة السلوك الدولية

تحكـم عملـية توزيـع واسـتخدام مبيدات الأفات فى مصر بالتشريعات والقوانين والقرارات والتنظيمات الخاصة بذلك من خلال وزارة الزراعة واستصلاح الأراضى وهى مسئولة عن حوالى ٩٥% من المبيدات المستهلكة فى مصر كمنتجات لوقاية النبات ، بينما تتولـى وزارة الصحة مسئولية ٥% من المبيدات والتى تستخدم لمكافحة الأفات الحشرية الناقلة للأمراض .

تتولـى الحكومة المصرية من خلال وزارة الزراعة مسئولية إتاحة وتوفير المبيدات للمسـتخدم النهائـى ، ويحكـم ذلك قانون الزراعة الصادر عام ١٩٦٦ والخاص بتسجيل وإدارة المـدخلات والمخرجات المرتبطة بالإنتاج الزراعى لتحقيق الأمان الصحى ، وفى عـام ١٩٩٨ شكلت لجنة الكيماويات الخطرة والمبيدات وفى عام ١٩٦٦ صدر قرار من وزارة الصـناعة يختص بالمواصفات القياسية التى يجب أن تتوفر فى مبيدات الآفات فى مصر . وفى عام ١٩٩٦ صدر قرار وزارى لمنع تجريب وتجهيز واستخدام وتصدير (أو اسـتيراد) مبيدات الآفات الخطيرة المسببة أو المحتمل أن تحدث تأثيرات سرطانية . كما صـدر القرار الوزارى ٣٢٠٩ عام ٢٠٠٣ بشأن تنظيم تسجيل وتصنيع وتداول وتخزين واسـتخدام مبـيدات الآفات (صدر القرار الوزارى ٣٠٥٩ عام ٢٠٠٤ بشأن الاعتبارات السابق ذكرها فى مجال المبيدات) وفيما يلى تحليل للوضع الحالى (حتى يوليو ٢٠٠٤) بشأن تنظيم استخدام وتداول وتصنيع منتجات وقاية النبات .

١- الخطوات التى اتخذتها مصر لتنفيذ مدونة السلوك الدولية

١- وافقت مصر على كافة السياسات الدولية والخاصة بتنظيم استخدام المبيدات من خلال التنظيمات والاتفاقيات والبروتوكولات والمؤتمرات والإيضاحات الخاصة بتنظـيم وتجـارة الكيميائـيات وحماية الصحة العامة والبيئة والتنمية المستدامة والـتجارة الدولـية (إيضـاح – GATT – RIO – PIC – POPs – SPS WTO .... الخ) .

٢- دعـم وزارة الزراعة واستصلاح الأراضى ووزارة التجارة الخارجية والقطاع الخـاص ليـتواءم مـع الاتفاقيات الدولية مثل اتفاقية EURO – GAP لمقابلة احتـياجات السوق الأوروبية فى تصدير المنتجات الزراعية حديثا . هناك عدد مـن مؤسسـات القطاع الخاص حصلت على شهادات معتمدة بهذا الخصوص والتى تتيح لهم وضع متميز لتصدير الموالح ومحاصيل الخضر إلى أوروبا .

٣- تـم تكوين بعض الجمعيات الأهلية غير الحكومية التى تعمل على تحقيق مدون السلوك الدولية بغرض الاستخدام والتداول الأمن لمنتجات وقاية النبات .

٤- الهدف الأساسى لوزارة الزراعة المصرية بشأن سياسة وقاية النبات يعتمد على التعاون مع القطاع الخاص ومانحى المشروعات لتحقيق الإدارة المتكاملة للأفات خاصـة على المحاصيل الاقتصادية وترتكز الإدارة المتكاملـة للأفات على ما يلى :

١. تنسـيق الأنشطة فى مجال البحوث بالنسبة للإدارة المتكاملة للأفات مع قطاع الإرشاد من خلال الجمعيات – المعاهد – والتنظيمات ذات العلاقة .

٢. تعزيـز وتطوير نظم الإدارة المتكاملة للأفات لحماية المحاصيل الاقتصادية الهامة .

٣. تحسين إتاحة المدخلات والخدمات التى تعزز نظم الإدارة المتكاملة للأفات .

٤. زيـادة الوعـى لدى المزارعين والعامة بأهمية نظم الإدارة المتكاملة للأفات والاتجاهات ذات العلاقة .

٥. تسـجيل منتجات وقاية وغيرها من المدخلات الهامة لمقابلة متطلبات التجارة الدولية .

٦. رصد وتقصى متطلبات الأسواق التصديرية .

٧. توفيـر قـنوات للحصول على المعلومات التى تختص بالقواعد والتنظيمات المحلية والدولية .

حـيث بلغت مدى استجابة مصر لمدونة السلوك الدولية حوالى ٦٩,٤١% بناء على نتائج الاستبيان .

عملية تسجيل المبيدات Pesticide Registration and Control in Egypt

١- الحكومة المصرية على دراية كافية بمسئولياتها تجاه مدونة السلوك الدولية .

٢- وجـود نظـام تسجيل قوى مطبق فى مصر بسيطرة كاملة من الدولة . ولو أنه يحـتاج إلـى تفسيرات أكثر وثبات حتى يتم فهمه واستيعابه من خلال شركات ومصانع المبيدات .

٣- البيانات المطلوبة للتسجيل تتوافق والقائمة الصادرة من FAO كما أن الخبرات المحلية قادرة على تقييم البيانات الفنية قبل السماح بتسجيل المركب فى مصر .

٤- توافر البنية الأساسية والتسهيلات الفنية بدرجة كافية لدعم عملية تسجيل المبيدات فـى مصـر . ولو أنه من الضرورى تحديث الإمكانيات المعملية ورفع مستوى المعرفة التقنية بدعم من الهيئات العالمية .

٥- مسـايرة بطاقات البيانات مع الخطوط الإرشادية للـ FAO ومع تقسيم WHO بالنسـبة لضـرر Hazard المبـيدات . مـع وجـود النظام اللونى واستخدام البكتوجرام بما يحقق الهدف .

نشاط ما بعد التسجيل Post Registration Activities

١- وافقت الحكومة المصرية على أن التدريب عنصر فاعل وضرورى لنجاح نظام التسجيل . وبالتعاون مع الجمعيات غير الحكومية ذات العلاقة ومصانع المبيدات وشـركات وتجـار المبيدات بدأ تنفيذ البرامج التدريبية للاستخدام الأمن والفعال للمبـيدات . ولـو أن هناك حاجة ضرورية للمساعدة فى تدريب المدربين على مسـتويات مختلفة للعاملين فى الإرشاد والمزارعين ومطبقى المبيدات ، تدريب الفـرق الطبـية على تشخيص وعلاج حالات التسمم بالمبيدات من الأمور التى يجـب أن تلقـى مزيد من العناية والاهتمام . وعلى الجانب الآخر فإن تدريب المعنيـين بتسـجيل وتقييم وتحليل المبيدات أمر هام ويحتاج إلى دعم من خلال FAO .

٢- التشـريعات والتنظـيمات الخاصة بالمبيدات يتم إدارتها من خلال مجموعة من القوانـين والقـرارات الوزارية بما يتفق مع تقسيمات وضوابط الهيئات العالمية المعنـية ، ولو أنه من الضرورى تلقى مساعدات من FAO لمراجعة ما يتم بما يتفق مع مدونة السلوك الدولية .

٣- هـناك حاجـة ضـرورية للدعم والنصح من FAO والهيئات العالمية الأخرى بخصوص طرق التخلص من الرواكد والمبيدات المهجورة .

٤- هـناك مراكـز خاصة بعلاج التسمم فى مستشفيات معظم المدن الكبرى ، من الضرورى إعادة توزيع هذه المراكز بما يغطى أكثر المناطق الزراعية استخداما للمبـيدات .الاتصـال بين هذه المراكز والجهات المسئولة أمر فى غاية الأهمية لإمـداد هـذه المراكز بالمعلومات الجارية والمبيدات المسجلة وأعراض التسمم وطرق العلاج وذلك بشكل دورى .

٥- بـدأت حديثا وجود سجلات منتظمة تخص عملية تسجيل المبيدات وهى مازالت مجهودات فردية وتحتاج إلى دعم أكبر لعمل نظام معلوماتى كامل يخص كل ما يتعلق بعملية إدارة المبيدات ويتفق مع المتطلبات العالمية .

٦- يتم رصد جودة المبيدات من نقطة الاستيراد أو التصنيع وكذا الأسواق المحلية ولو أن رصد متبقيات المبيدات فى الغذاء والماء والتربة وحالات التسمم تحتاج إلى تقصى بصفة منتظمة .

٧- يجب رفع قيمة غرامات مخالفة قواعد التسجيل لمنع المتلاعبين فى هذه التجارة وتقليل الأخطار البيئية والصحية .

توصيات عامة General Recommendations

أوضحت الردود الخاصة بالاستبيان الحالى للمبيدات فى مصر مع ضرورة وجود بعض الخطوات اللازم تنفيذها لتتواكب مع مدونة السلوك الدولية الخاصة بتوزيع واستخدام المبيدات وتشمل ما يلى :

١- ضرورة وجود السبل السليمة والكفيلة للتخلص من المبيدات والعبوات الفارغة .

٢- التدريب الكافى للعاملين فى منظومة المبيدات .

٣- السيطرة على وجود المبيدات السامة فى السوق .

٤- إيجاد قيم محلية لفترات ما بعد الحصاد .

٥- الافتقار إلى توفر دراسات كافية عن التسمم بالمبيدات فى مصر والأضرار الصحية الناجمة تحت الظروف المحلية .

٦- ضرورة رصد المبيد بعد تسجيله فى كافة مراحل عملية استخدام المبيدات .

٧- إنشاء وإعادة توزيع مراكز معلومات عن التسمم .

٨- التخزين الجيد لمبيدات الأفات .

٩- دعم استخدام الملابس الواقية لمطبقى المبيدات .

١٠- المشاركة الفعالة فى نظام الأخطار المسبق للمعلومات .

الخطوات الواجب اتخاذها للتغلب على المشاكل والعقبات الرئيسية

١- ضرورة تعاون الحكومة مع القطاع الخاص للوصول إلى تنفيذ جيد لمدونة السلوك الدولية ويمكن لمنظمة FAO دعم هذا التعاون من خلال إنشاء برامج تدريبية فنية .

٢- عمل ورش عمل وندوات دعم من WHO , FAO بغرض تفسير وشرح مدونة السلوك ونظام الأخطار المسبق للمعلومات من رواكد المبيدات وعبواتها والتخزين الأمن للمبيدات والإعلان المثالى للمبيد .

٣- ضـــرورة توفر دعم فنى ومالى من منظمة FAO وغيرها من الهيئات العالمية المانحـــة لتقوية نظم تسجيل المبيدات فى مصر لتحقيق كافة المتطلبات الخاصة بمدونة السلوك .

٤- ضـــرورة دعـــم الصـــناعة والمنظمات العالمية للبنية الأساسية المعملية وبرامج التدريب .

٥- ضـــرورة إنشـــاء شبكة معلومات وطنية توفر الاتصال السريع والحصول على المعلومات من كافة أطراف عملية إدارة المبيدات المحلية والعالمية .

تحليل استجابة مصر لاستبيان الـــ FAO الخاص بمدونة السلوك الدولية عام ٢٠٠٤

رقم المادة	اسم المادة	نعم (%)	لا (%)
٣	إدارة المبيدات	٨٩,٧٤	١٠,٢٦
٤	اختبار المبيدات	٥٧,٥٨	٤٢,٤٢
٥	تقليل الأخطار الصحية والبيئية	٥٤,٣٥	٤٥,٦٥
٦	المتطلبات التنظيمية والتقنية	٨٥,٠٠	١٥,٠٠
٧	الإتاحة والاستخدام	٨٧,٥٠	١٢,٥٠
٨	التوزيع والتجارة	٨٧,٥٠	١٢,٥٠
٩	تبادل المعلومات	٧,١٤	٩٢,٨٦
١٠	بطاقة البيانات – التعبئة – التخزين	٧٥,٦٨	٢٤,٣٣
١١	الدعاية والإعلان	٤٨,٣٩	٥١,٦١
نسبة الاستجابة العامة لمدونة السلوك		٦٥,٨٨	٣٤,١٢

كمية المبيدات الحشرية الفوسفورية المستخدمة فى الولايات المتحدة الأمريكية

الجـــدول (٧-١٦) يوضح الكمية الكلية للمبيدات الحشرية الفوسفورية التى استخدمت فـــى أمريكا فى خلال ١٩٨٠ ، ١٩٨٧ وبعد ذلك سنوياً حتى ١٩٩٠ . العشرة مواد فعالة التى تحتل القمة تشمل الملاثيون ، كلوربيريفوس ، تربيفوس ، ديازينون ، ميثيل باراثيون ، فـــورات ، أسيفات ، فوسميت ، أزينوفوس ، ميثايل ودااليمثوات (جدول ٧-١٧) . منذ صـــدور وتفعـــيل قانـــون حمايـــة جودة الغذاء FQPA عام ١٩٩٦ أصبح هذا القسم من المبـــيدات التقلـــيدية محـــط أنظـــار وتركيز أنشطة التسجيل فى وكالة EPA . لمزيد من المعلـــومات عـــن المواد الفعالة الموجودة فى هذا القسم من المبيدات والتسجيل والموقف الحالـــى يمكـــن الـــرجوع إلـــى موقـــع مكتب برامج المبيدات التابع لوكالة EPA على http://www.epa.epa.gov/pesticides/op/ .

لقد تناقصت كمية المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية المستخدمة بما يقارب ٤٥ % منذ ١٩٨٠ أى من كميات قدرت بحوالى ١٣١ مليون رطل فى عام ١٩٨٠ إلى ٨١٣ مليون رطل عام ٢٠٠١ (الشكل ٣-٣٩) هذا ولو أن استخدام المبيدات الفوسفورية العضوية زادت كنسبة مئوية من الاستخدامات الكلية للمبيدات الحشرية من ٥٨% عام ١٩٨٠ إلى ٧٠% فى ٢٠٠١ . الزيادة فى الاستخدام عام ١٩٩٩ كانت ترجع أساساً إلى زيادة كمية الملاثيون المستخدمة كجزء من برنامج استئصال سوسة اللوز تحت إشراف وزارة الزراعة الأمريكية USDA . لقد تناقص الملاثيون الذى أستخدم فى هذا البرنامج خلال السنتان الأخيرتان مما أدى على خفض فى الاستخدام الكلى للمبيدات الفوسفورية العضوية . تقديرات استخدام المبيدات الفوسفورية العضوية تعتمد على تقديرات الكمية المستخدمة والتغيرات فى الكمية المستخدمة من المبيدات الفوسفورية العضوية من قاعدة البيانات العامة والخاصة لوكالة EPA (جدول ٣ – ١٧) .

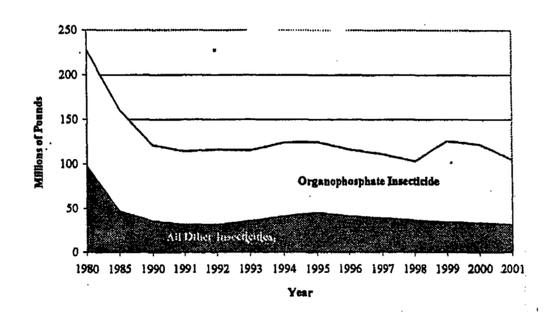
كمية المبيدات الأخرى التى استخدمت فى الولايات المتحدة الأمريكية

الكمية الكلية من المبيدات الأخرى بخلاف الفوسفورية العضوية التى استخدمت فى أمريكا كانت أكثر من ٣٠٥ مليون رطل فى أعوام ٢٠٠٠ ، ٢٠٠٤ (جدول (٣-١٨) . المبيدات فى هذه المجموعة شملت الكبريت والزيوت البترولية وغيرها من الكيميائيات التى تستخدم كمبيدات حشرية مثل حامض الكبريتيك والمواد الطاردة للحشرات (مثل DEET) ومركبات مكافحة العته (مثل البارا – دايكلوروبنزين) وغيرها . تقريباً كل الكبريت والزيت استخدم (٨٥%) فى القطاع الزراعى بينما المبيدات الأخرى فى هذه المجموعة استخدمت أساساً فى القطاع الزراعى وفى المنازل والحدائق (٩٣%) . الزيادة فى الكمية المستخدمة فى عام ٢٠٠١ حدثت أساساً من الزيادة فى استخدام الكبريت والزيوت البترولية فى قطاع الزراعة . كميات الكبريت وزيت البترول والمبيدات الأخرى التى استخدمت فى هذه المجموعة فى القطاعات غير الزراعية لم تتغير بشكل كبير بين عام ٢٠٠٠ أو ٢٠٠١ . تقريباً ثلاثة أرباع الكمية الكلية من الكبريت والزيت والمبيدات الأخرى قد استخدمت فى قطاع الزراعة . مستويات الاستخدامات المقدرة اعتمدت على الكمية المستخدمة والتغيرات فى الكمية المستخدمة من الكبريت والزيت والمبيدات الأخرى تبعا للقطاع والنوع المأخوذة من قاعدة البيانات العامة والخاصة فى وكالة EPA .

جدول (٣-١٦) : كمية المواد الفعالة للمبيدات الفوسفورية العضوية المستخدمة فى أمريكا فى جميع الأسواق فى تقديرات EPA ١٩٨٠ - ٢٠٠١ .

Year	All insecticides	Organophosphates	
	Mil lbs of a.i.	Mil lbs of a.i.	% of All Insecticides
1980	228	131	58
1985	161	114	71
1990	121	85	70
1991	114	82	72
1992	116	84	72
1993	115	79	69
1994	124	83	67
1995	125	80	64
1996	116	75	65
1997	112	73	65
1998	103	66	64
199	126	91	72
2000	122	88	72
2001	105	73	70

Note: The abbreviation "a.i." stands for active ingredient.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys, USDA/NASS. (http://www.usda.gov/nass/), and EPA proprietary data.



شـكل (٣-٣٩) : الكمية الكلية من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية وغيرها على صورة المـواد الفعالـة المستخدمة فى أمريكا فى كل الأسواق فى الفترة من ١٩٨٠ وحتى ٢٠٠١ .

جـــدول (٣-١٧) : المواد الفعالة للمبيدات الفوسفورية العضوية الأكثر شيوعا واستخداما فى الأسواق فى تقديرات ٢٠٠١ ، ١٩٩٩ (مرتبة تبعا للمدى فى مليون رطل مادة فعالة)

Active Ingredient	2001		1999	
	Rank	Range	Rank	Range
Malathion	1	23-32	1	30-38
Chlorpyrifos	2	11-16	2	13-19
Diazinon	3	4-7	4	4-7
Terbufos	4	3-5	3	5-7
Acephate	5	2-3	7	2-3
Phorate	6	2-3	6	2-3
Methy1 Parathion	7	1-3	5	2-4
Phosmet	8	1-2	9	1-2
Azinphos – Methy1	9	1-2	8	1-2
Dimethoate	10	1-2	10	1-2

Source : EPA estimates based on Croplife America annual surveys , USDA / NASS (http:/www.usda.gov/nass) and EPA proprietary data.

جـــدول (٣-١٨) : المبيدات الأخرى المستخدمة فى أمريكا تبعا لنوع المبيد والسوق فى تقديرات ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١

Year	Sulfur & Oil		Other[1]		Total	
Sector	Mil lbs of a.i.	%	Mil lbs of a.i.	%	Mil lbs of a.i.	%
2000						
Agriculture	166	85	60	53	226	73
Ind/Comm/Gov	14	7	8	7	22	7
Home & Garden	15	8	45	40	60	19
Total	195	100	113	100	308	100
2001						
Agriculture	172	86	60	53	232	74
Ind/Comm/Gov	14	7	8	7	22	7
Home & Garden	15	7	46	40	61	19
Total	201	100	114	100	315	100

Note: Totals may not due to rounding. Table estimates do not include industrial wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites. The abbreviation "a.i." stands for active ingredient.

Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys, USDA/NASS (http://www.usda.gov/nass), and EPA proprietary data.

See Tables 5.5 to 5.8 for 1982-2001 estimates.

1. "Other" includes sulfuric acid, insect repellents, zinc sulfate, moth control chemicals (e.g., paradichloro-benzene and naphthalene), and other miscellaneous chemicals produced largely for non-pesticidal purposes.

كمية المبيدات المستخدمة فى أمريكا : خاصة المبيدات الحيوية والكلورين / هيبوكلوريت

الجداول (٣ – ١٩ ، ٣ – ٢٠) توضح الكمية الكلية من المبيدات الحيوية والكلورين / هيبوكلوريت فى أسواق المستخدم النهائى فى أمريكا فى أعوام ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ على التوالى . المبيدات الحيوية الخاصة تشمل كيميائيات معالجة المياه والمطهرات ومواد النظافة والمنتجات للاستخدامات الأخرى مثل المواد اللاصقة ومانعات التسرب (السدادات) والجلود ... وغيرها . أكثر من ثلثى الكمية الكلية من المبيدات الحيوية تشمل مواد معالجة المياه . الكلورين / الهيبوكلوريت تعمل كمواد مطهرة للمياه حيث أن ٦٠% من كمياتها الكلية تستخدم فى مياه الشرب والماء العادم و ٤٠% فى مياه المنتجعات . تقديرات الكمية المستخدمة تعتمد على قاعدة بيانات EPA ورؤى الصناعة .

جدول (٣-١٩) : المبيدات الحيوية التى استخدمت فى أمريكا بواسطة المستخدم النهائى فى تقديرات أعوام ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ .

Year	Total	
End Use	Mil lbs	%
2000		
Recreational and Industrial Water Treatment[1]	237	67
Disinfectants and Sanitizers[2]	64	18
Other Specially Biocides[3]	52	15
Total	353	100
2001		
Recreational and Industrial Water Treatment[1]	244	67
Disinfectants and Sanitizers[2]	65	18
Other Specially Biocides[3]	54	15
Total	363	100

Source: EPA estimates based on EPA proprietary data.

1. "Recreational and Industrial Water Treatment" does not include hypochlorite or chlorine consumption, which is reported separately in Table 3.13.
2. "Disinfectants and Sanitizers" includes industrial/institutional applications and household cleaning products. Specially biocides only. Does not include hypochlorite or chlorine consumption, which is reported separately.
3. "Other Specially Biocides" includes biocides for adhesives and sealants, leather, synthetic latex polymers, metalworking fluids, paints and coatings, petroleum products, plastics, and mineral slurries.

جدول (٣-٢٠) : الكلورين / هيبوكلوريت المستخدم فى أمريكا بواسطة المستخدم النهائى فى تقديرات ٢٠٠٠ ، ٢٠٠١ .

Year	Total	
End Use	Mil lbs	%
2000		
Disinfectant of Potable and Waste Water	1.520	60
Disinfectant for Recreational Water	1.012	40
Total	2.532	100
2001		
Disinfectant of Potable and Waste Water	1.566	60
Disinfectant for Recreational Water	1.043	40
Total	2.609	100

Note: The estimated amount has not changed from 1998/1999 due to a lack of available data.
Source: EPA estimates based on EPA proprietary data.

منتجى ومستخدمى المبيدات فى أمريكا Producers and users

الجدول (٣-٢١) يوضح تقديرات عدد الشركات التى تنتج المبيدات والشركات التى تجهز مستحضرات المبيدات وموزعى المبيدات . الجدول (٣-٢٢) يوضح تقديرات عدد الشركات العاملة فى مكافحة الآفات ومستخدمى المبيدات ذوى التراخيص الرسمية . لقد سبق وضع جدول (٣-١٣) عن الأراضى الزراعية والتى يتم فيها الحصاد وعدد المزارع وتلك التى تستخدم المبيدات . الجدول (٣-١٤) تضن عدد أصحاب المبانى الذين يستخدمون المبيدات فى أمريكا .

جدول (٣-٢١) : عدد منتجى ومجهزى المستحضرات وموزعى المبيدات فى الولايات المتحدة الأمريكية

Major Pesticide Producers	18
Other Pesticide Producers	100
Major Pesticide Formulators	150-200
Other Pesticide Formulators	2.000
Major Distributors and Establishments	250-350
Other Distributors and Establishments	16.900

Source: EPA estimates based on EPA proprietary data.

جـــدول (٣-٢٢) : عدد الشركات التجارية العاملة فى مجال مكافحة الآفات والعاملين فى المكافحة ذوى التراخيص الرسمية .

Commercial Pest Control Firms	33.100
Private[1] Certified Applications	693.181
Commercial[2] Certified Applications	421.730

Source: Estimates based on 1992 EPA National Home and Garden.
Pesticide Use Survey and 2001 EPA estimates of the number of certified private and commercial pesticide applicators.
1. Private certified application refers primarily to individual farmers.
2. Commercial certified applicators refers to professional pesticide applicators.

التطور التاريخى : الإنفاق السنوى على المبيدات فى أمريكا : ١٩٨٢ - ٢٠٠١

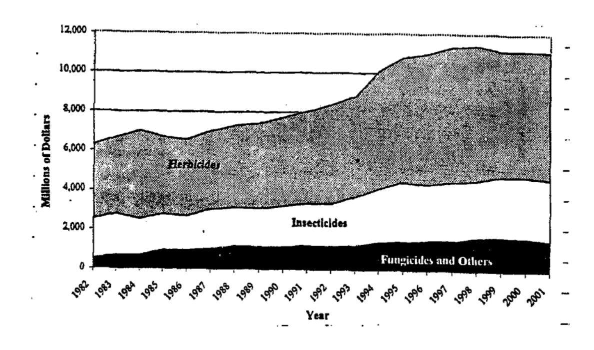
الجـــداول (٣ - ٢٢ ، ٧ - ٢٣) والأشكال (٣ - ٤٠ ، ٣ - ٤١) تلخص إنفاق المســتخدمين علـــى المبيدات منذ ١٩٨٢ . الجدول (٣ - ٢٢) يلخص إنفاق المستهلكين على المبيدات فى كل الأسواق مجتمعة بينما الجدول (٣ - ٢٣ ، ٧ - ٢٤ ، ٣ - ٢٥) والأشـــكال المقابلـــة لهـــا تلخص إنفاق المستخدمين فى الزراعة والصناعة ، والتجارة ، الإنفـــاق الحكومـــى والبيوت والحدائق على التوالى . فى كل سوق فإن إنفاق المستخدمين على المبيدات زادت فى الإنتاج الكلى وتبعاً للنوع منذ ١٩٨٢ ولو أن الكمية الكلية تفاوت من سنة لأخرى .

جدول (٣-٢٣) : الإنفاق السنوى بواسطة مستخدمى المبيدات فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ - ٢٠٠١ فى جميع الأسواق .

Year	Expenditure (Millions of Dollars)				Year	Expenditure (Millions of Dollars)			
	Herbicides/ PGR	Insecticides	Fungiciders and Other	Total		Herbicides/ PGR	Insecticides	Fungiciders and Other	Total
1982	3.772	2.014	540	6.326	1992	5.004	2.198	1.183	8.385
1983	3.870	2.074	731	6.675	1993	5.094	2.479	1.259	8.832
1984	4.488	1.809	708	7.005	1994	5.944	2.722	1.408	10.074
1985	3.920	1.832	963	6.706	1995	6.276	3.017	1.488	10.781
1986	3.858	1.759	967	6.584	1996	6.599	2.849	1.521	10.969
1987	3.973	2.008	1.049	7.030	1997	6.846	2.957	1.528	11.331
1988	4.121	1.964	1.190	7.275	1998	6.853	2.872	1.691	11.416
1989	4.305	1.978	1.141	7.424	1999	6.368	3.046	1.741	11.155
1990	4.473	2.083	1.171	7.727	2000	6.365	3.129	1.674	11.165
1991	4.682	2.139	1.223	8.044	2001	6.410	3.124	1.556	11.090

Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.



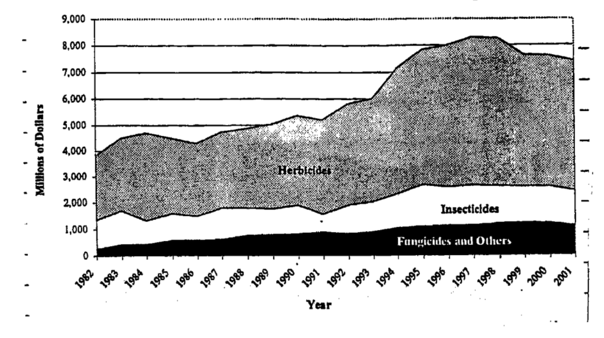


شـــكل (٣-٤٠) : الإنفـــاق السنوى للمبيدات فى أمريكا بواسطة نوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى جميع الأسواق .

جـــدول (٣-٢٣) : الإنفـــاق الســـنوى للمبيدات فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى القطاع الزراعى .

Year	Expenditure (Millions of Dollars)				Year	Expenditure (Millions of Dollars)			
	Herbicides/ PGR	Insecticides	Fungiciders and Other	Total		Herbicides/ PGR	Insecticides	Fungiciders and Other	Total
1982	2.465	1.109	268	3.842	1992	3.915	1.058	829	5.802
1983	2.800	1.261	450	4.511	1993	3.987	1.123	895	6.005
1984	3.390	903	418	4.711	1994	4.808	1.293	1.036	7.137
1985	2.900	990	615	4.505	1995	5.112	1.607	1.107	7.826
1986	2.775	914	600	4.289	1996	5.399	1.480	1.128	8.007
1987	2.935	1.145	650	4.730	1997	5.610	1.551	1.124	8.285
1988	3.080	1.010	775	4.865	1998	5.632	1.427	1.209	8.268
1989	3.255	978	800	5.033	1999	5.012	1.370	1.243	7.625
1990	3.463	1.067	842	5.372	2000	5.007	1.411	1.194	7.612
1991	3.644	687	884	5.215	2001	4.987	1.326	1.091	7.404

Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.

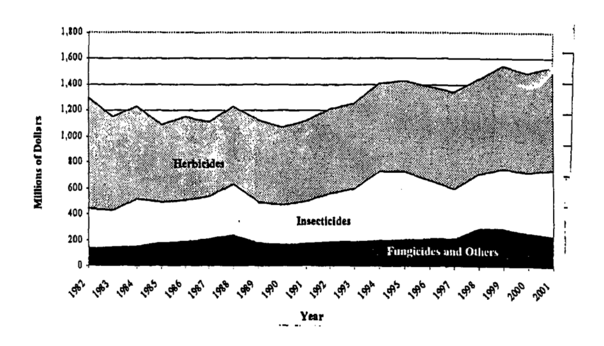


شكل (٣-٤٢) : الإنفاق السنوى للمبيدات فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى قطاع الزراعة .

جدول (٣-٢٤) : الإنفاق السنوى على المبيدات فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد فى ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى الصناعة ، التجارة ، القطاع الحكومى .

Year	Expenditure (Millions of Dollars)			
	Herbicides/ PGR	Insecticides	Fungiciders and Other	Total
1982	852	305	142	1.299
1983	720	288	144	1.152
1984	720	365	150	1.235
1985	600	315	180	1.095
1986	642	316	192	1.150
1987	576	330	210	1.116
1988	600	394	240	1.234
1989	630	317	180	1.127
1990	593	307	169	1.069
1991	616	328	176	1.120
1992	648	378	186	1.212
1993	660	406	191	1.257
1994	679	533	197	1.409
1995	700	527	202	1.429
1996	721	458	208	1.387
1997	743	386	214	1.343
1998	728	425	292	1.445
1999	794	463	289	1.546
2000	762	468	255	1.485
2001	792	510	233	1.535

Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.

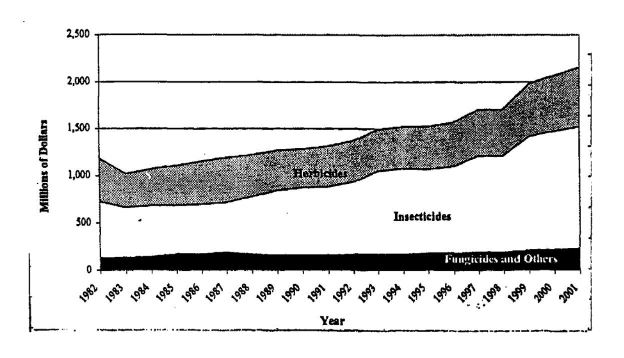


شـكل (٣-٤٣) : الإنفــاق السنوى على المبيدات فى أمريكا تبعا لنوع المبيد ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى الصناعة ، التجارة ، السوق الحكومى .

جـدول (٣-٢٥) : الإنفــاق السنوى على المبيدات فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى تقديرات المنازل والحدائق .

Year	Expenditure (Millions of Dollars)				Year	Expenditure (Millions of Dollars)			
	Herbicides/ PGR	Insecticides	Fungiciders and Other	Total		Herbicides/ PGR	Insecticides	Fungiciders and Other	Total
1982	445	600	130	1.175	1992	441	762	168	1.371
1983	350	525	137	1.012	1993	446	870	174	1.490
1984	378	542	140	1.060	1994	456	895	175	1.526
1985	420	518	168	1.106	1995	465	883	179	1.527
1986	441	529	175	1.145	1996	479	910	185	1.574
1987	462	534	189	1.185	1997	493	1.020	190	1.703
1988	441	601	175	1.217	1998	493	1.020	190	1.703
1989	420	683	161	1.264	1999	562	1.213	209	1.984
1990	417	710	160	1.287	2000	596	1.250	222	2.068
1991	423	724	162	1.309	2001	631	1.288	232	2.151

Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.



شـــكل (٣-٤٤) : الإنفاق السنوى على المبيدات فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد فى ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى تقديرات الأسواق المنزلية والحدائق .

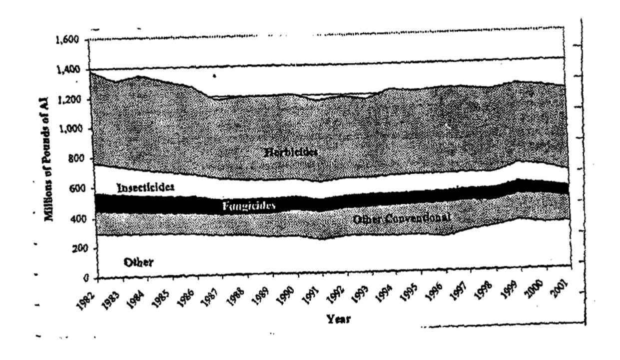
الكميات السنوية من المبيدات التى استخدمت فى أمريكا : ١٩٨٢ – ٢٠٠١

الجـــداول من (٣ – ٢٥) وحتى (٣ – ٢٦ ، ٣– ٢٧ ، ٣– ٢٨) والأشكال من (٣ – ٤٥) وحتى (٣ – ٤٨) تلخص الكميات السنوية من المبيدات التى استخدمت منذ عام ١٩٨٢ . الجـــدول (٣ – ٢٥) يلخـــص كمـــية المبيدات المستخدمة فى جميع الأسواق مجـــتمعة بيـــنما الجداول ٣ – ٢٦ ، ٣ – ٢٧ ، ٣ – ٢٨ والأشكال المرتبطة بها تلخص كمـــية المبيدات المستخدمة فى الزراعة ، الصناعة ، التجارة ، القطاع الحكومى والأسواق المنـــزلية والحدائـــق علـــى التوالـــى . فى كل سوق فيما عدا المنازل والحدائق فإن كمية المبيدات التى استخدمت تناقصت منذ ١٩٨٢ وقد تفاوتت الكمية الكلية من سنة لأخرى .

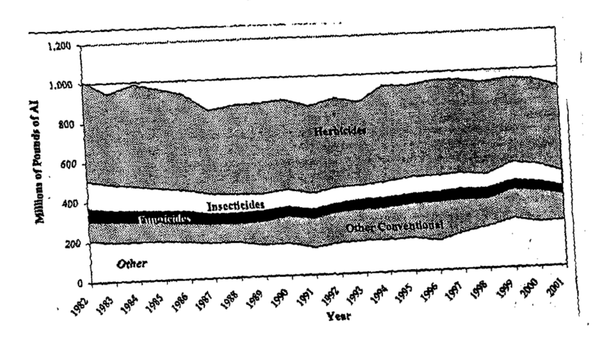
جدول (٣-٢٥) : الكمية السنوية المستخدمة من المواد الفعالة فى أمريكا تبعا لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى جميع الأسواق .

Year	Million Pounds of Active Ingredient					
	Herbicides/PGR	Insecticides	Fungiciders	Other Conv[1]	Other[2]	Total
1982	620	198	117	149	298	1.382
1983	573	185	115	148	287	1.308
1984	634	173	109	145	284	1.345
1985	611	161	110	138	284	1.304
1986	590	151	109	138	278	1.266
1987	532	141	100	133	269	1.175
1988	557	132	99	137	266	1.191
1989	567	123	98	154	251	1.193
1990	564	121	91	173	252	1.201
1991	546	114	86	182	226	1.154
1992	527	116	81	189	246	1.186
1993	527	115	80	192	248	1.162
1994	583	124	79	199	244	1.229
1995	556	125	77	203	249	1.210
1996	578	116	79	222	234	1.229
1997	568	112	81	197	270	1.228
1998	555	103	86	168	294	1.206
1999	534	126	79	173	332	1.244
2000	542	122	74	188	308	1.234
2001	553	105	73	157	315	1.203

Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.
1. Other conventional pesticides include nematicides, fumigants, and other conventional pesticides.
2. "Other" includes sulfur, petroleum, and other chemicals used as pesticides (e.g., sulfuric acid and insect repellents).



شكل (٣-٤٥) : كمية المواد الفعالة المستخدمة سنويا فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ - ٢٠٠١ فى جميع الأسواق .



شكل (٣-٤٦) : كمية المواد الفعالة المستخدمة سنويا فى أمريكا تبعاً لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ - ٢٠٠١ فى السوق الزراعى .

جدول (٣-٢٦) : الكمية السنوية من المواد الفعالة المستخدمة فى أمريكا تبعا لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى السوق الزراعى .

Year	Million Pounds of Active Ingredient					
	Herbicides/PGR	Insecticides	Fungiciders	Other Conv[1]	Other[2]	Total
1982	503	141	59	101	207	1011
1983	455	131	59	100	196	941
1984	516	122	56	100	194	988
1985	501	113	59	94	194	961
1986	481	105	59	94	188	927
1987	425	98	52	91	180	846
1988	450	91	54	95	177	867
1989	460	85	54	113	161	873
1990	455	82	50	133	164	884
1991	440	77	47	144	140	848
1992	450	78	45	150	161	884
1993	425	72	47	154	166	864
1994	485	80	48	163	163	939
1995	461	85	49	170	168	933
1996	481	81	51	190	152	955
1997	470	79	53	165	188	955
1998	465	69	54	136	212	936
1999	428	93	45	140	250	956
2000	432	90	44	156	116	948
2001	433	73	42	127	232	907

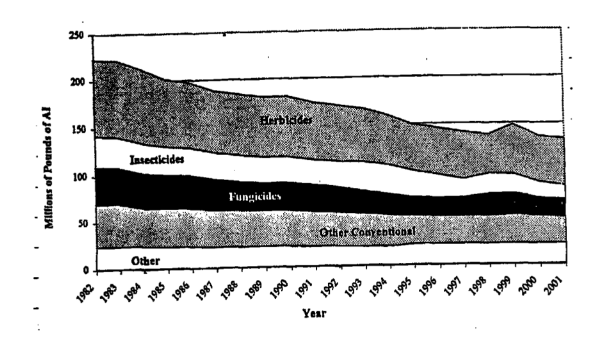
Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.

1. Other conventional pesticides include nematicides, fumigants, and other conventional pesticides.
2. "Other" includes sulfur, petroleum, and other chemicals used as pesticides (e.g., sulfuric acid and insect repellents).

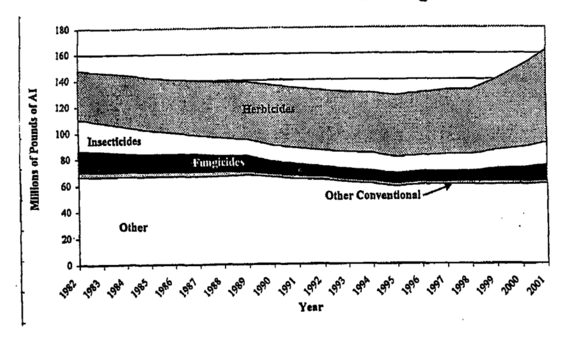
جـدول (٣-٢٧) : كمـية المواد الفعالة السنوية من المبيدات المستخدمة فى أمريكا تبعا لنوع المبيد فى تقديرات ١٩٨٢ – ٢٠٠١ فى قطاع الصناعة ، التجارة ، القطاع الحكومى .

Year	Million Pounds of Active Ingredient					
	Herbicides/PGR	Insecticides	Fungiciders	Other Conv[1]	Other[2]	Total
1982	80	33	41	45	24	223
1983	80	32	40	45	24	221
1984	78	31	38	41	24	212
1985	70	30	37	41	23	201
1986	68	29	36	41	23	197
1987	65	28	34	39	22	188
1988	64	27	32	39	22	184
1989	63	27	31	38	22	181
1990	63	27	31	38	22	181
1991	60	26	30	37	21	174
1992	58	27	28	36	21	170
1993	56	30	25	36	20	167
1994	52	30	23	34	20	159
1995	48	28	20	31	22	149
1996	49	24	20	30	22	145
1997	49	20	20	30	22	141
1998	41	21	24	30	22	138
1999	52	19	24	31	22	148
2000	48	17	19	30	22	136
2001	49	15	19	28	22	133

Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.
1. Other conventional pesticides include nematicides, fumigants, and other conventional pesticides.
2. "Other" includes sulfur, petroleum, and other chemicals used as pesticides (e.g., sulfuric acid and insect repellents).



شكل (٣-٤٧) : كمية المواد الفعالة السنوية من المبيدات المستخدمة فى أمريكا تبعاً لنوع المبـيد فـى تقديرات ١٩٨٢ - ٢٠٠١ فى قطاعات الصناعة ، التجارة ، القطاع الحكومى .



شـكل (٣-٤٨) : كمية المواد الفعالة السنوية للمبيدات المستخدمة فى أمريكا فى تقديرات ١٩٨٢ - ٢٠٠١ فى قطاع المنازل والحدائق .

جدول (٣-٢٨) : كمية المواد الفعالة السنوية للمبيدات المستخدمة فى أمريكا فى تقديرات ١٩٨٢ - ٢٠٠١ فى قطاع المنازل والحدائق .

Year	Million Pounds of Active Ingredient					
	Herbicides/PGR	Insecticides	Fungiciders	Other Conv[1]	Other[2]	Total
1982	37	24	17	3	67	148
1983	38	22	16	3	67	146
1984	40	20	15	3	67	145
1985	40	18	14	3	67	142
1986	41	16	14	3	67	141
1987	42	14	14	3	67	140
1988	43	13	13	3	67	139
1989	44	12	13	2	68	139
1990	46	12	10	2	66	136
1991	46	12	9	2	65	134
1992	46	12	8	2	64	132
1993	46	13	8	2	62	131
1994	46	13	8	2	61	130
1995	47	12	8	2	59	128
1996	48	12	8	2	60	130
1997	49	13	8	2	60	132
1998	49	13	8	2	60	132
1999	54	14	10	2	60	140
2000	62	15	11	2	60	150
2001	71	17	12	2	61	163

Note: Excludes wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.
Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys and EPA proprietary data.

1. Other conventional pesticides include nematicides, fumigants, and other conventional pesticides.
2. "Other" includes sulfur, petroleum, and other chemicals used as pesticides (e.g., sulfuric acid and insect repellents).

جـــدول (٣-٢٩) : المـــواد الفعالـــة فـــي المبيدات التقليدية المستخدمة في أمريكا في القطاعات الزراعية وغير الزراعية ونصيب كل منها في الفترة ١٩٦٤ – ٢٠٠١ .

Year	Total U.S.	Agriculture Sector		Non-Agriculture Sector
	Million Pounds of Active Ingredient	Million Pounds of Active Ingredient	% of total U.S.	Million Pounds of Active Ingredient
1964	617	366	59	251
1965	658	396	60	262
1966	682	414	61	268
1967	712	429	60	283
1968	742	457	62	285
1969	763	491	64	272
1970	760	499	66	261
1971	793	528	67	265
1972	843	575	68	268
1973	882	607	69	275
1974	964	688	71	276
1975	1013	729	72	284
1976	1041	753	72	288
1977	1084	794	73	290
1978	1106	813	74	293
1979	1144	843	74	301
1980	1121	826	74	295
1981	1118	831	74	287
1982	1084	804	74	280
1983	1021	745	73	276
1984	1061	794	75	267
1985	1020	767	75	253
1986	988	739	75	249
1987	906	666	74	240
1988	925	690	75	235
1989	942	712	76	230
1990	949	720	76	229
1991	928	708	76	220
1992	940	723	77	217
1993	914	698	76	216
1994	984	776	79	208
1995	961	765	80	196
1996	996	803	81	193
1997	958	767	80	191
1998	912	724	79	188
1999	912	706	77	206
2000	926	722	78	204
2001	888	675	76	213

Note: Conventional pesticides only, excluding sulfur, petroleum oil and other chemicals used as pesticides (e.g., sulfuric acid and insect repellents), wood preservatives, specially biocides, and chlorine/hypochlorites.

Source: EPA estimates based on Croplife America annual surveys, USDA/NASS (http://www.usda.gov/nass), and EPA proprietary data.

ملخص موقف المبيدات العالمى وفى أمريكا عام ٢٠٠٦

خلال عام ٢٠٠٦ تم تسجيل ٥٠٧ شركة جديدة مع وكالة EPA بنسبة ١٥% أقل من الشـركات التى سجلت فى ٢٠٠٥ (٥٩٦ شركة) من بين شركات ٢٠٠٦ الجديدة قامت ٣٣٧ شركة بتسجيل مركبات خلال هذا العام . لقد كان عدد الشركات العالمية التى سجلت مـع EPA عـام ٢٠٠٦ أكبر من ضعف عدد الشركات التى سجلت فى ٢٠٠٥ . ثلاثون شـركة تأخـرت فـى الركب الدولى وشملت الصين وجنوب أفريقيا وأستراليا والدنمارك وإيطاليـا . لقد تم إنشاء شركات جديدة فى ٤٩ ولاية من الخمسين حيث كانت ألاسكا هى الوحـيدة لـم تنشـأ فيها شركة مبيدات جديدة . فلوريدا (٢٤ شركة) ، كاليفورنيا (٤٥ شركة) ، جورجيا (٣٧ شركة) وبعد ذلك تم إنشاء شركة واحدة أو اثنين فى ١٤ ولاية .

لقـد تم تسجيل ٤٣٠٥ منتج جديد عام ٢٠٠٦ بزيادة ١٥,٤% عن ٢٠٠٥ . ولو أن مـركبات كثيرة أدخلت فى عام ٢٠٠٦ إلا أن نسبة مئوية أقل شملت تحت تسجيلات . فى ٢٠٠٥ حدثت ٦٢% أو ٢٣٠٤ مركب تحت تسجيلات مقارنة بعدد ٢١٧٩٣ أو ٤٢% عام ٢٠٠٦ .

لقد قامت ١٥ شركة بتسجيل أكثر من ٢٥ منتج شملت :

Arrow – Magnolia International Lp, Bayer Cropscience Lp, Chemtura USA Corporation , Etiga LLC , Nufarm Americas Inc; Spectrum Group, Valent Biosciences Corporation , Syngenta Crop Protection , Inc, The Andersons Lawn Fertilizer Division , Inc United Phosphorus Inc , and E.L. Du Pout De Nemours And Co, Inc .

بينما سجلت شركة Arysta Lifescience North America corporation أكثر من ١٥٠ منتج وسجلت شركة Wellmark international ٢٨١ منتج .

فـى المنـتجات الجديـدة التى أدخلت عام ٢٠٠٦ احتلت المركزات الذائبة صدارة المستحضـرات بنسـبة ٢٦,٤% مـن مجمـوع التسجيلات الجديدة لعدد ١١٣٨ منتج . المستحضرات الجاهزة للاستخدام Ready-to-use كانت شائعة كذلك بنسبة أكثر قليلا من ٢٠% مـن مجمـوع المبيدات الجديدة التى سجلت . ثلاثة مستحضرات أخرى سادت هذا العـام وهى السوائل تحت الضغط والمحببات والمركزات القابلة للاستحلاب بنسب ١٠ ، ١٠ ، ٩% علـى التوالى من مجموع المستحضرات . هذه المستحضرات الخمسة احتلت نفـس المواقـع ونفس النسب المئوية . على العكس تم تسجيل منتج واحد كمسحوق تحت ضغط .

لقـد تضـمنت تسجيلات ٢٠٠٦ عدد ٥٤ نوع من المبيدات . المطهرات والمبيدات الفطـرية والحشـرية تصدرت القوائم حيث كانت تشتمل على أكثر من ١٠٠٠ منتج بينما مبـيدات مكافحـة الطيور ومنشطات المبيدات الحشرية ومدخنات التربة ومبيدات القضاء على الجراثيم شملت تسجيل واحد .

مـن الأهمية الإشارة إلى أن العديد من المواد الفعالة لها مرادفات . لذلك يكون من المفيد تقييم جميع المركبات المسجلة فى سنة ما لتحديد ما إذا كانت هناك مواد فعالة جديدة فـى التسجيلات . عام ٢٠٠٦ شمل ظهور ٦٥ مادة فعالة جديدة لأول مرة فى تسجيلات المبـيدات . لقـد استخدم المركب الفعال بيوالليثرين فى ٥٩٦ منتج بينما استخدمت المواد الفعالة YEL 4283 و E , Z – 3,13 – octa Aecadieno – 1 – oL فى منتجان فقط . العديـد من المواد الفعالة التى سجلت فى ٢٠٠٦ كمواد جديدة لم تجهز فى أى منتجات خلال نفس العام .

لقـد تم تسجيل ٤٢ منتج جديد تحت الاستخدام المقيد Restricted use . لقد سجلت مؤسسـة Arysta lifescience North America ١٠ مركبات من بين هذه المركبات الاثنى والأربعون .

المبيدات فى الصين أو المارد القادم فى هذه الصناعة والتجارة

لقـد اعـتمدت الحكومة الصينية الدور الهام للمبيدات فى زيادة الإنتاج الزراعى فى السـنوات الأخيـرة تطورت صناعة المبيدات بسرعة فى الصين . فى عام ٢٠٠٥ بلغت الاحتياجات من المبديات ٢٨٢٥٠٠ طن . لقد قدر الخبراء أن الاحتياجات فى عام ٢٠٠٦ سوف تصل إلى ٢٩٩٦٠٠ طن تشمل كميات ١٥٥٥٠٠ طن مبيدات حشرية ، ٧٩٠٠ طن مبـيدات أكاروسية ، ٧٦٠٠ طن مبيدات فطرية ، ٥٧٧٠٠ طن مبيدات حشائش ، ٢٢٠٠ طن منظمات نمو نباتية ، ٣٠٠ طن مبيدات قوارض . توجد خمسة أنواع من الاحتياجات يفـوق كمـياتها ١٠٠٠٠ طـن سـنوياً تشـمل أربعـة مبيدات حشرية ميثاميدوفوس ، دايكلوروفوس ، ثيوسلتاب صوديوم ودبتركس ومبيد فطرى واحد هو كبريتات النحاس .

فى السنوات الأخيرة احتلت أمريكا المرتبة الأولى فى تصدير المبيدات للصين . فى عـام ٢٠٠٥ اسـتوردت الصين بما قيمته ٣٦,٩٤ مليون دولار مبيدات من أمريكا تمثل ٢٠,٢٩% من مجموع المبيدات المستوردة ، تمثل ٤٢,٠٧% زيادة عن العام السابق . من المـتوقع اسـتمرار زيـادة الاحتـياجات من المبيدات فى السنوات القادمة . الأنواع ذات الاحتياجات الكبيرة تشمل الجليفوسات ، الباراكوات ، هالوكس فوب – R ، تراى بينورون ، لمباداسـيهالوثرين ، دلتامثـرين ، ديكامثرين ، ريجبينت . من المتوقع أن يحتل مركب ريجبنـيت المرتبة الأكبر فى الاستيراد . تعمل الصين على تعضيد استخدام المبيدات ذات الكفـاءة العالـية والأثر الباقى القليل والى هناك حادة لاستيراد القليل منها . لقد وضعت

الصــين قواعد لتنظيم سوق المبيدات ومنع التسمم بين مستهلكي الخضروات . لقد أنشأت وزارة الزراعة مراكز للكشف السريع عن مخلفات المبيدات في الخضراوات على مستوى دولة الصين المترامية الأطراف ومنع وصول الخضروات الملوثة بالمبيدات للأسواق .

الجدول التالي يوضح سوق المبيدات في الصين خلال أعوام ٢٠٠٦ ، ٢٠٠٧

Pesticides (Millions of U.S. Dollars)

	2005	2006 (Est).	2007 (Est.)	Projected Growth Rate (%)
Import Market	182	213	249	17
Local Production	5,153	5,588	6,035	8
Exports	1,400	1,053	800	- 24
Total Market	3,935	4,748	5,484	20
Imports from U.S.	36	39	42	8
Exchange Rate	8.00	8.00	8.00	

هــذا الجدول يوضح حجم سوق المبيدات التي استوردتها الصين عام ٢٠٠٥ وكانت أمريكا تمثل المرتبة الأولى ٢٠,٢٩% يليها ماليزيا ١٢,٦٥% ، فرنسا ١٢,٤٧% ، اليابان ١١,٠٨% ، ألمانيا ١٠,٠٩% . قدر معدل التضخم في المستقبل ٦ – ٧% سنويا .

فــي الصين تهاجم الأمراض النباتية والحشرات ما يقارب ٦ بليون mu من الأرض المــزروعة كــل سنة . هذه الآفات تسبب فقد محصولي ١٦ مليون طن سنوياً . تستخدم الصين ما يقارب ٨٠٠٠٠٠ طن من المبيدات لمكافحة الآفات . لقد وصل إنتاج الصين من المبــيدات عام ٢٠٠٥ وصل إلى ١٠٣٩٠٠٠ طن بنسبة ٢٠,٣% أعلى من عام ٢٠٠٤ . من جهة أخرى تصدر الصين ٤٢٨٠٠٠ طن من المبيدات تغطي ٤٢% من جملة الإنتاج المحلي من المبيدات . هذا ولو أن المبيدات ذات الكفاءة العالية والسمية المنخفضة والأثر الباقــي القصير وصديقة البيئة تمثل نسبة قليلة جداً من الإنتاج المحلي بينما تمثل المبيدات الحشــرية نسبة هامة تمثل ٥٠% منها المبيدات الفوسفورية عالية السمية مما يلقي ظلالا كبيرة عن أمان المصادر الغذائية .

فــي عام ٢٠٠٣ وافق مجلس الولايات على الطلب المقدم من اللجنة القومية للتطوير والسياســات (NRDC) ووزارة الزراعة (MOA) على خفض تصنيع واستخدام خمسة

أنـــواع من المبيدات الفوسفورية العضوية عالية السمية . لذلك فإن المبيدات ذات الفاعلية الكبيرة والسمية القليلة لها منظور مستقبلى وسوق واعد فى المستقبل .

ولـــو أن المخرج المحلى من المبيدات يغطي الاحتياجات المحلية فى معظم المناطق إلا أن الإنتاج المحلى القومى من مبيدات الحشائش عالية الكفاءة والمبيدات الحشرية عالية الفاعلـية قلـيلة السمية والمبيدات الفطرية لا توفى الاحتياجات من حيث الكمية والجودة . تكنولوجـيا صناعة المبيدات من التكنولوجيات المتقدمة فى الصناعة وهى متوفرة فقط فى أمـــريكا والـــيابان وسويســـرا . الإنتاج الزراعى فى الصين يطور ويحدث بشكل مستمر اســـتخدام المبـــيدات ولو أن الصين تستخدم فى العادة المبيدات القديمة الضارة على البيئة وغيـــر الآمـــنة صحياً . الصين فى حاجة لإنفاق ٢ – ٢,٥ بليون دولار أمريكى لاستيراد مبـــيدات جديدة ذات سمية منخفضة وكفاءة عالية لحل هذه المشكلة . بعض المبيدات الخام والمـــواد الوسيطة تعتمد على الاستيراد مثل الانيلين مع أوكسى – ديهيدروكسى بنزين ، فورفينول ، تراى بولى – نتروجين – كلورين داى الديل .

مـــن يناير ٢٠٠٧ منعت الصين رسمياً تصنيع واستخدام خمسة مبيدات عالية السمية قـــبل أن تـــتمكن الصين من تحقيق التكنولوجيا المتقدمة ونقلها فإن استيراد المبيدات ذات الجودة العالية سوف يستمر .

بالإضـــافة إلـــى ذلـــك فإن الإدارة المتكاملة للآفات IPM معروفة جيداً لدى معظم الفلاحين فى الصين خاصة ما يتعلق بطرق مكافحة الآفات بالوسائل الحيوية والايكولوجية . هـــذه الطرق تتضمن قليل أو عدم استخدام المبيدات بسبب أن المحاصيل تزرع فى ظل العملـــيات الطبيعية بقدر الإمكان مع إدخال زراعة المحاصيل العديدة بدلاً من المحصـــول الواحد فى نفس الحقل . IPM عملية يدوية وليست صناعية من حيث الزراعة . الزراعة الصـــينية ليســـت كاملة الميكنة مما يجعلها ملائمة لاقتراب IPM . مازالت هذه الطريقة محـــدودة الاســـتخدام بســـبب عدم انتماء الفلاحين فى الصين إلى نظم الإدارة المحصولية الشاملة ومع هذا فإن مستقبل التوسع فى IPM كبير .

فـــى الـــوقت الحالـــى توجد مؤسستان كبيرتان لاستيراد الكيميائيات الزراعية وهما SINOCHEM و CNAMPGC .

٢ – استهلاك المبيدات فى مصر

فـــى مقدمـــة الإصـــدار رقـــم APC / 4 / 2006 الصادر من لجنة مبيدات الآفات الـــزراعية – وزارة الـــزراعة واستصـــلاح الأراضـــى فـــى ذلك الوقت تحت عنوان " استراتيجية مكافحة الآفات فى مصر " تم الإشارة إلى التطور التاريخى للمبيدات فى الفترة من ٩٠٠ وحتى ١٩٧٥ على مستوى العالم وفى الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ فى مصر وكذلك كميات المبيدات التى استوردتها مصر فى الفترة من ١٩٨٨ – ٢٠٠١ سوف أضع

هـذه المقدمة كما هى لعل القارىء يتأكد من ضآلة حجم سوق المبيدات فى مصر بالنسبة للعالم والدول المتقدمة خاصة أمريكا .

منذ بدء الخليقة والإنسان فى صراع دائم وحاد مع الآفات حيث أدخل الإنسان من قديم الزمن العديد من الوسائل والسبل بغرض القضاء على الآفات وتسجل النقوش الهيروغليفية الفرعونية استخدام القدماء المصريين لبصل العنصل Red squill فى مكافحة الفئران كما استخدم عام ٢٠٥٥ قبل الميلاد مركبات الكبريت لمكافحة الحشرات والحلم . وفى عام ١٥٠٠ قبل الميلاد استخرج الصينيون المبيدات الحشرية من مصادر نباتية واستخدموها فى حماية بذور النباتات من الإصابات الحشرية وكذا لتدخين النباتات المصابة ببعض الآفات الحشرية .

إن المتتبع للتطور التاريخى لاستخدام المبيدات الكيميائية يستنتج وبسهولة أنها بدأت فى الصين عام ٩٠٠ باستخدام الزرنيخيث كما استخدم الدخان والصابون فى أوروبا عام ١٦٩٠ ، ١٧٨٧ وتلى ذلك استخدام البيرثرينات فى مناطق القوقاز عام ١٨٠٠ وفى عام ١٨٤٥ استخدمت المركبات الفوسفورية غير العضوية فى ألمانيا ثم مسحوق جذور الديرس فى الهيمالايا عام ١٨٤٨ وتلى ذلك استخدام ثانى كبريتور الكربون كمادة مدخنة فى فرنسا عام ١٨٥٤ ثم أخضر باريس والمشتقات البترولية فى أمريكا عامى ١٨٦٧ ، ١٨٦٨ على الترتيب . ويعتبر اكتشاف مزيج بوردو عام ١٨٨٠ فى فرنسا من أهم الاكتشافات فى مجال المبيدات الكيميائية فى القرن التاسع عشر وقد يتوازى مع اكتشاف الددت بواسطة مولر عام ١٩٣٩ (جدول ٧-٣٠) .

يمكن القول أن صناعة مبيدات الآفات وهى كيميائيات على درجة عالية من التخصص والنقاوة بدأت منذ الحرب العالمية الثانية وقبل ذلك كان الزراع يعتمدون على الكيميائيات غير العضوية مثل مركبات الكبريت وزرنيخات الرصاص وبعض المواد العضوية الطبيعية مثل النيكوتين والبيرثرم ثم حدثت طفرة كبيرة فى النصف الأخير من القرن التاسع عشر فى مجال علوم الكيمياء العضوية ابتداء بالأصباغ ثم مواد الصيدلانيات. وباكتشاف الـ ددت فى سويسرا والمبيدات العضوية فى ألمانيا ومبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسى أستيك أسيد فى المملكة المتحدة اقتنع المزارعون بأهمية وضرورة استخدام هذه المواد فى مكافحة الآفات .

جدول (٣-٣٠) : التطور التاريخي لاستعمال المبديات في مكافحة الآفات(*)

السنة	المركب الكيميائى	السنة	المركب الكيميائى
٩٠٠	الزرنيخيت فى الصين	١٩٢٥	مركبات الداينيترو
١٦٩٠	الدخان فى أوروبا	١٩٣٢	الثيوسيانات
١٧٨٧	الصابون فى أوربا	١٩٣٩	اكتشاف خواص الـ ددت بواسطة مولر
١٨٠٠	البيرثرينات فى القوقاز	١٩٤١	تخليق الـ ٤,٢- د فى أمريكا
١٨٤٥	المركبات الفوسفورية غير العضوية فى ألمانيا	١٩٤١	الـ BHC فى فرنسا
١٨٤٨	مسحوق جذور الديرس فى الهيمالايا	١٩٤٢	الـ BHC فى المملكة المتحدة
١٨٥٤	ثانى كبريتور الكربون كمادة مدخنة فى فرنسا	١٩٤٠	الألدرين-الديلدرين- الأندرين فى أمريكا
١٨٦٨	المشتقات البترولية فى أمريكا	١٩٤٥	الكلوردين فى ألمانيا وأمريكا
١٨٧٤	تخليق الـ ددت بواسطة زيدلر	١٩٤٧	تطور الكاربامات فى سوسرا
١٨٧٧	غاز حامض الأيدروسيانيك	١٩٥٠	الـ EPN فى أمريكا
١٨٨٠	مستحضر الجير والكبريت فى أمريكا	١٩٥٢	الملاثيون
١٨٨٣	مزيج بوردو فى فرنسا	١٩٥٣	الدرين - ديلدرين (شل)
١٨٨٦	المواد الراتنجية لمكافحة القشريات	١٩٥٨	السيفين (أمريكا)
١٨٩٢	زرنيخات الرصاص فى أمريكا	١٩٦٧	ظهور أول مادة هرمونية فى أمريكا
١٩١٨	الكلوروبكرين فى فرنسا	١٩٧٥	البيرثرينات المخلقة
١٩٢٢	بروميد الميثايل فى فرنسا		

(*) زيدان عبد الحميد - محمد عبد المجيد (١٩٨٨) الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحة الحشرات (الجزء الأول) - الدار العربية للنشر والتوزيع - القاهرة - مصر

ويعتبـر تاريخ استعمال المبيدات الكيميائية فى مصر نموذجاً فريداً لمدى اللجوء إلى استـخدام المبيدات الكيميائية كوسيلة أساسية فى مكافحة الآفات وبزيادة مضطردة (جدول ٧-٣١) ، حـيث لـم تتعد كل المساحة المعاملة بالمبيدات عام ١٩٥٠ حوالى ٢٠٣ ألف فـدان قفـزت عام ١٩٦١ أى حوالى ٣ مليون فدان ثم بلغت حوالى ٦,٥ مليون فدان عام ١٩٧١ . وقـد اعـتمدت مكافحة آفات القطن فى الخمسينات على الكوتن دست Cotton dust والكبـريت ٤٠% والددت ١٠% والـ BHC ٢٥% ومنذ عام ١٩٥٦ حتى ١٩٦١ اعـتمدت مكافحـة آفـات القطن على التوكسافين ٦٠% ثم حدثت كارثة التوكسافين عام ١٩٦١ حيـنما اكتسـبت دودة ورق القطـن مقاومة لفعله . ثم استخدم بعد ذلك المركب الفوسـفورى " الدبتـركس " وتلا ذلك استخدام المبيد الكارباماتى " السفين " وسرعان ما تكـونت سـلالات مـن دودة ورق القطـن مقاومـة لفعل المجموعات الثلاث الكلورينية والفسـفورية والكاربامـات ممـا دعا إلى استخدام مخاليط المبيدات مع بعضها أو إضافة المنشـطات لـزيادة فعلهـا وكونت الحشرة سلالات مقاومة للمخاليط وفى عام ١٩٦٥ تم إدخال المبيد الفسفورى الجهازى "التوفاكرون" أو " الأزودرين " ثم خلط الأندرين بالبدرين ولـم تدم فعالية هذه المركبات أكثر من ٣ - ٤ سنوات عندما استخدم التوفاكرين لمكافحة جمـيع الآفات على جميع المحاصيل وبذلك تأكد العلماء من خطورة الإسراف فى استخدام المبيد الواحد لعدة سنوات وأوقف الوفاركون بعدما فقد فاعليته تماماً فى مصر .

فـى عـام ١٩٧٢ تـم حظر استخدام المبيدات الكلورينية العضوية فى مصر لثباتها البيئى العالى وميلها للتجمع والتراكم داخل الأنسجة الحية . وفى عام ١٩٧٢ استخدم المبيد الفسـفورى " الدورسـبان " جنـباً إلى جنب مع المبيدات الفوسفورية الفوسفيل والسيولين والسـترولين . وفـى هذا الصدد لا يمكن أن نغفل حادثة قطور عام ١٩٧١ عندما تسمم الكثير من العمال نتيجة لحدوث ظاهرة السمية العصبية المتأخرة لمبيد الفوسفيل فى مركز قطـور بمحافظة الغربية ثم تم أدخل التمارون منفرداً وخلطاً مع الجوزاثيون ثم الجاردونا وبعـده المـركب الكارباماتـى " اللانـيت " وابـتداء من عام ١٩٧٧ تم إدخال مجموعة البيرثـرينات المصـنعة فـى مصر وكذلك خلط الدورسبان بأحد مثبطات تخليق الكيتين (الديملـين) . ثم بدأ وضع برنامج دورى لمكافحة آفات القطن روعى فيها تبادل استخدام المبيدات الكيميائية بطريقة علمية مدروسة تفادياً لتكوين سلالات مقاومة للمبيدات .

جدول (٣-٣١) : تطور استخدام المبيدات فى الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ في مصر

الموسم	كمية المبيد بالطن	الموسم	كمية المبيد بالطن
١٩٥٢ - ٥٣	٢١٤٣	١٩٦٨ - ٦٩	٢٥٦٦٨
١٩٥٣ - ٥٤	١٦٢٧	١٩٦٩ - ٧٠	٢٤٦٦٤
١٩٥٤ - ٥٥	٨٨٧١	١٩٧٠ - ٧١	٢٠٨٥١
١٩٥٥ - ٥٦	٤٩٨٨	١٩٧١ - ٧٢	٣٥٢٥٩
١٩٥٦ - ٥٧	١٠٤٨٩	١٩٧٢ - ٧٣	٢٦٣٤٤
١٩٧٥ - ٥٨	٨٠٧٥	١٩٧٣ - ٧٤	٢٠٩١٠
١٩٥٨ - ٥٩	١٥٠٧٨	١٩٧٤ - ٧٥	٢٦٩١٠
١٩٥٩ - ٦٠	١١٠٦٢	١٩٧٥ - ٧٦	٢٧٠٥٦
١٩٦٠ - ٦١	٢٣٣٩٨	١٩٧٦ - ٧٧	٢٥٥٩٣
١٩٦١ - ٦٢	٧٤٤٧	١٩٧٧ - ٧٨	٢٨٣٤٠
١٩٦٢ - ٦٣	١٢٥٥٠	١٩٧٨ - ٧٩	٢٦٠٧٤
١٩٦٣ - ٦٤	٢٠٩١٦	١٩٧٩ - ٨٠	٢٢٧١٥
١٩٦٤ - ٦٥	٢١٩٥٨	١٩٨٠ - ٨١	١٩٠٤٦
١٩٦٥ - ٦٦	٢٨٦٣٦	١٩٨١ - ٨٢	١٨٧٧٨
١٩٦٦ - ٦٧	٣٠٦٩٩	١٩٨٢ - ٨٣	١٢٧٨٩
١٩٦٧ - ٦٨	٢٨٩١٤	١٩٨٣ - ٨٤	١٥٤٦٢

(*) زيدان عبد الحميد – محمد عبد المجيد (١٩٨٨) الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحة الحشرات (الجزء الأول) – الدار العربية للنشر والتوزيع – القاهرة – مصر .

اعتباراً من عام ١٩٨٢ وضعت وزارة الزراعة المصرية برنامج لمكافحة الآفات روعى فيها ترشيد استخدام المبيدات الكيميائية قدر الإمكان وقد تطور هذا الفكر حتى أمكن الآن تطبيق مجموعة من البرامج لإدارة مكافحة الآفات تحت مظلة الإدارة المتكاملة للآفات بحيث لا يتم اللجوء لاستخدام المبيدات الكيميائية إلا عند الضرورة القصوى . وقد أدى تطبيق هذه البرامج إلى ترشيد وخفض استخدام المبيدات الكيميائية حيث وصلت إلى حوالى ٧,٥ ألف طن / سنويا مقارنة بحوالى ١٦ ألف طن عام ١٩٨٨ (جدول ٣-٣٢)

مشاكل التوسع فى استخدام المبيدات الكيميائية المصنعة

رغم أهمية الدور الذى تلعبه المبيدات العضوية المصنعة فى القضاء على الآفات إلا أن اســتخدامها علــى نطاق واسع ودون إتباع للأساليب العلمية أدى إلى ظهور العديد من المشاكل والأثار الجانبية الضارة نوجزها فيما يلى :

١. التأثير السام على صحة الإنسان وحيوانات المزرعة .

٢. الأثر الضار على النبات والتربة والمياه .

٣. سمية المبيدات على الملحقات .

٤. التأثير السام على الأعداء الحيوية للآفة .

٥. التأثير على الحياة البرية (الطيور والأسماك) .

٦. مقاومة الأفات لفعل المبيدات .

جــدول (٣-٣٢) : كمــيات المبــيدات الكيميائية التى استوردتها مصر خلال الفترة من ١٩٨٨ – ٢٠٠١ (بالألف طن) .

السنة	مبيدات الحشائش	مبيدات فطرية	مبيدات حشرية	الإجمالى
٨٨ / ٨٩	١,٧٢٣٤	٤,١٦٣٢	٩,٩٤٣٧	١٥,٨٧٠٣
٨٩ / ٩٠	١,٥٨٣٨	٤,٧٣٣٦	٩,٥١٢٣	١٥,٨٢٩٧
٩٠ / ٩١	٠,٩٦٩٣	٣,٤٣٧٠	٧,٣٤٤٥	١١,٧٥٠٨
٩١ / ٩٢	٠,٥٨٣٢	٢,٨٤١٢	٤,٩٤٨٤	٨,٣٧٢٧
٩٢ / ٩٣	٠,٣١٥٣	١,٩١٨٦	٣,٨٥٢٤	٦,٠٨٦٣
٩٣ / ٩٤	٠,٢٠٠٢	١,٩٢٩٠	٣,٦٢٧٣	٥,٧٥٦٥
٩٤ / ٩٥	٠,٧٢٥٩	١,٩٤٧٧	١,٣٣٣٨	٤,٠٠٧٤
٩٥ / ٩٦	٠,٥٤٢٥	١,٥٩٨٥	١,٥٧١٦	٣,٧١٢٦
٩٦ / ٩٧	١,٢٣٤٩	١,٩١١٦	٣,٦٣٨٩	٦,٧٨٥٤
٩٧ / ٩٨	١,٨١٣٠	٠,٧٧٥٤	٤,٤٦٨٧	٧,٠٥٧١
٩٨ / ٩٩	١,١٢٠٠	٢,٧١٩٢	٤,٨٢٠٨	٨,٦٦٠٠
٩٩ / ٢٠٠٠	٠,٧٧٥٣	١,٩٤٥٧	٢,٤٠٥٦	٥,١٢٦٦
٢٠٠٠ / ٢٠٠١	١,٣٨٧٣	٢,٦١١١	٣,٥١٣٢	٧,٥١١٦

(*) كتاب الإحصائيات الزراعية (٢٠٠٢) وزارة الزراعة واستصلاح الأراضى – مصر –الجزء الأول .

الأهرام ٢٣ / ٩ / ٢٠٠٧

إعادة تقييم المبيدات المطروحة للتناول بالأسواق

كتب – فتحي عبد العال

تجـرى وزارة الـزراعة واستصـلاح الأراضى حاليا إعادة تقييم ودراسة المبيدات المطـروحة للتداول فى الأسواق والمصرح باستخدامها سواء التى صرح باستخدامها عام ٢٠٠٦ أو التى منعت بقرار وزير الزراعة السابق عام ٢٠٠٥ وذلك وفقا للمعايير المعمول بها في الاتحاد الأوروبى وهيئة حماية البيئة الأمريكية وحماية المنتج الزراعى كما وكيفا . وأوضـح الدكـتور صـلاح سليمان نائب رئيس لجنة المبيدات أن نظام تسجيل المبيدات يخضـع للعديـد من التجارب والأبحاث ونحن نعمل وفق الآلية التي وضعتها المنظمات والهيـئات الدولـية بالنسبة لتسجيل المبيدات والسماح بتداولها واستخدامها . فليست هناك قائمـة لها صفة الدوام والمواد الفعالة المسموح باستخدامها حالياً ربما يتم الاستغناء عنها واستبدالها بمواد أخرى أكثر فعالية مشيراً إلى أن اللجنة وضعت لنفسها رسالة يجب العمل علـى تحقيقها . وهي توفير غذاء صحي وآمن ، وهو ما يتطلب توفير المبيدات . وأشار إلـى أن ما تناقلته وسائل الإعلام مؤخراً من أن لجنة المبيدات الحالية تضم في عضويتها بعـض الـتجار كلام عار من الصحة تماماً . وأضاف أنه سيتم عقد مؤتمر دولى بمكتبة الإسـكندرية فـى نوفمبر المقبل بمشاركة المفوضية الأوروبية لبحث الموقف الدولى من استخدام المبيدات وتحديد المسموح به .

الوفد ١٩ / ١٠ / ٢٠٠٧

ضوابط جديدة لإنتاج واستيراد وتداول المبيدات الزراعية

كتب – سمير بحيرى

أصـدر أمين أباظة وزير الزراعة قراراً ، باختصاص الإدارة المركزية للرقابة فى الإشـراف علـى تداول واستخدام المبيدات والأسمدة والمخصبات الزراعية فى الأسواق والمزارع ، والاشتراك مع الإرشاد الزراعى فى التوعية بكيفية استخدام المبيدات بالطريقة المثلى ، وجمع عينات من المبيدات والأسمدة من الأسواق وإرسالها إلى المعمل المركزى للمبيدات ومعهد بحوث الأراضي والمياه والبيئة للتأكد من صلاحيتها .

وأضـاف أن مسـئولية الإدارة المركزية جمع عينات من المنتج النهائي للحاصلات الـزراعية قـبل التسـويق ، وإرسـالها إلى المعمل المركزى لتحليل متبقيات المبيدات ، والعناصر الثقيلة فى الأغذية لتحديد مدى صلاحيتها للاستهلاك الآدمى .

وأشـــار وزيـــر الزراعة في قراره ، إلى اختصاص معهد بحوث الأراضي والمياه والبيـئة فـي الـرقابة على تداول واستخدام الأسمدة والمخصبات الزراعية بالرقابة على الأسـمدة والمخصبات المستوردة من حيث سحب العينات من المصانع والموانيء وإجراء التحالـيل اللازمـة وإصـدار الشهادات الخاصة بذلك ، وتجريب المخصبات والمحسنات للتـربة . بالإضافة إلى تسجيل الأسمدة والمخصبات طبقا للقرار الوزارى رقم ٥١٨ لسنة ١٩٨٦ . والرقابة الفنية على مصانع إنتاج الأسمدة المحلية .

وأكد أمين أباظة اختصاص المعمل المركزى للمبيدات بالرقابة على تداول واستخدام المبـيدات عن طريق سحب عينات ممثلة لرسائل المبيدات الواردة من الخارج أو المجهزة بالـداخل أو المعاد تعبئتها بالداخل لتحليلها وإصدار شهادات التحليل لها . ومراقبة تداول المبيدات داخل البلاد والقيام بالتفتيش على محلات الاتجار والقيام بالضبطيات القضائية مع شـرطة المسـطحات المائـية . بالإضافة إلى منح تراخيص الإفراد عن رسائل المبيدات للاستخدام الخاص وكذلك رسائل المواد المساعدة .

دراسـات علمـية تحـذر من تداخل سمومها : إرشادات للوقاية من مخاطر المبيدات فى الأغذية

هالة أبو زيد

تحـذر دراسـة علمـية بالمركـز القومى للبحوث من مخاطر التسمم المختلط الذى يتعرض له الإنسان نتيجة دخول بقايا أكثر من مبيد إلى جسمه فى وقت واحد .

علمـا بأنه يوجد أكثر من ٤٠ ألف مبيد تجارى تحتوى مكوناتها على حوالى ٦٠٠ مـركب كيميائـى مما يتيح فرصة هائلة لتفاعل المبيدات مع بعضها داخل جسم الإنسان وتسبب مشاكل صحية خطيرة وقد وضعت منظمة الصحة العالمية حدودا قصوى مسموحا بها لكل مبيد فى كل أنواع الغذاء ، لكنها لم تضع حدود أمان لمخاليط المبيدات التى تسبب التسمم المختلط .

وأكد الدكتور سميح عبد القادر أستاذ علم المبيدات والسموم البيئية من خلال الدراسة التـى أجـراها لمعرفة تأثير المبيدات المختلفة والشائعة الاستخدام فى مصر على فئران التجارب أن بعض مخاليط المبيدات تزيد من سمية بعضها ، وأن مواجهة الكبد لأكثر من مبيد تجعله يضطرب ويصاب بالأمراض التى تؤدى إلى قصور واختلال فى وظائفه .

وأظهـرت النـتائج البحثـية انخفاضـا واضحا فى معدلات النمو وتزايدا كبيرا فى معدلات إنزيمات الكبد والى يطلق عليها " الامينوترانسفريرز " مما يسبب خللا واضحا فى وظائـف الكـبد . أما بالنسبة لتأثير المبيدات على الجهاز العصبى فقد ثبت أنها تثبط من

عمــل الإنــزيمات الــناقلة للإشارات العصبية وهى المسئولة عن الربط بين خلايا المخ وعضــلات الجسم . علاوة على حدوث موت للأجنة فى ٧٠% من الحوامل . ومن خلال الدراسة تم دراسة تأثير مضادات الأكسدة الشائعة مثل فيتامين سى فى تقليل الضرر الناتج عــن التعــرض للمبــيدات المختلطة . وتوصلت الدراسة إلى أن تناول مضادات الأكسدة بالجرعات العادية يقلل من ضرر المبيدات ومخاليطها .

وتوصـــى الدراسة ببعض الإرشادات للوقاية من مخاطر المبيدات منها تجنب شراء فواكه أو خضروات عليها ما يشبه البودرة أو أن يكون له أى رائحة غير طبيعية ، وغسل الفــواكه والخضراوات بالماء الجارى ثم غمرها فى محلول قلوى أو حمضى لبضع دقائق وإعــادة شــطفها بالمــاء . تقشير البطاطس تقشيراً غائراً حتى فى حالة طهيها مسلوقة ، يفضــل فواكه وخضراوات الحقول المكشوفة عن نظيرتها فى الصوب الزراعية ، الابتعاد عــن تناول رأس وأحشاء وجلد الأسماك يفضل الأسماك ذات المحتوى الدهنى المنخفض مثل سمك موسى لأن المبيدات تختزن بكميات كبيرة داخل الدهون ، يفضل لحم البتلو عن الكندوز .

الجــداول (٣ – ٣٣ ، ٣ – ٣٤) توضــح متوســط تكاليف إنتاج الفدان من بعض المحاصيل الحقلية والخضراوات فى مصر متضمنة تكاليف العمليات الزراعية ومستلزمات الإنتاج بما فيها المبيدات .

جـــدول (٣-٣٣) : تقدير متوسط تكاليف إنتاج الفدان فى المحاصيل الحقلية على مستوى الجمهورية عام ٢٠٠٥ . (جنيه / فدان) .

Crop / Production Inputs		البقوليات Legumes			الحبوب Cereals		المحصول / بنود التكاليف	
		الحلبة Fenugreek	الحمص Chickpeas	الفول البلدي Broad Bean	الشعير Barley	القمح Wheat		
Agriculture Operation	Land preparation	110	116	118	88	97	تحضير الأرض للزراعة	التكاليف موزعة على العمليات الزراعية
	Seeding & planting	101	252	250	110	144	التقاوي والزراعة	
	Irrigation	88	55	95	83	124	الري	
	Fertilization	161	168	207	171	255	السماد	
	Weeding	35	76	104	27	51	خدمة محصول	
	Pest Control	28	-	129	48	59	مقاومة الآفات	
	Harvesting	123	117	177	182	258	الحصاد أو الجني	
	Transportation	37	53	51	42	60	نقل المحصول	
	Other Expenses	62	75	113	90	105	مصاريف أخرى	
Sub Total Without Rent		745	912	1244	841	1153	جملة التكلفة بدون إيجار	
Production Inputs	*Labor Wages	255	285	448	291	376	*عمالة بشرية	التكاليف موزعة إلى أجور ومستلزمات إنتاج
	Draft Animals	2	-	-	5	4	خدمة حيوانية	
	Machinery	188	181	238	213	292	خدمة آلية	
	Seeds Cost	80	226	201	81	115	ثمن تقاوي	
	Manure	19	-	30	29	37	ثمن سماد بلدي	
	Fertilization	119	145	140	110	188	ثمن سماد كيماوي	
	Insecticides	20	-	74	22	36	ثمن مبيدات	
	Other Expenses	62	75	113	90	105	مصاريف أخرى	
Sub Total Without Rent		745	912	1244	841	1153	جملة التكاليف بدون إيجار	
Rent		300	681	694	603	828	الإيجار	
Grand Total Cost		1345	1593	1938	1444	1981	إجمالي التكاليف	

* Including Family Labor.

* تشمل العمالة العائلية .

جـــدول (٣-٣٤) : تقدير متوسط تكاليف إنتاج الفدان من محاصيل الخضر على مستوى الجمهورية عام ٢٠٠٥ .

Crop / Production Inputs		الفلفل Pepper	الكرنب Cabbage	البسلة الخضراء Green Peas	الكوسة Squash	الطماطم Tomato	المحصول / بنود التكاليف	
		الخضـــــــر Vegetables						
Agriculture Operation	Land preparation	119	119	120	113	136	تحضير الأرض للزراعة	التكاليف موزعة على العمليات الزراعية
	Seeding & planting	218	223	246	172	426	التقاوي والزراعة	
	Irrigation	208	121	136	115	248	الري	
	Fertilization	476	453	259	448	591	السماد	
	Weeding	122	101	98	104	155	خدمة محصول	
	Pest Control	197	196	149	188	408	مقاومة الآفات	
	Harvesting	294	193	231	182	462	الحصاد أو الجني	
	Transportation	149	104	111	104	214	نقل المحصول	
	Other Expenses	160	136	124	114	216	مصاريف أخرى	
Sub Total Without Rent		1943	1646	1504	1540	2856	جملة التكلفة بدون ايجار	
Production Inputs	*Labor Wages	810	600	626	572	992	*عمالة بشرية	التكاليف موزعة إلى أجور ومستلزمات إنتاج
	Draft Animals	6	1	1	3	-	خدمة حيوانية	
	Machinery	281	235	225	217	468	خدمة آلية	
	Seeds Cost	149	153	179	130	370	ثمن تقاوي	
	Manure	134	155	51	152	89	ثمن سماد بلدي	
	Fertilization	277	241	197	251	435	ثمن سماد كيماوي	
	Insecticides	126	125	101	101	282	ثمن مبيدات	
	Straw	-	-	-	-	4	ثمن قش	
	Other Expenses	160	136	124	114	216	مصاريف أخرى	
Sub Total Without Rent		1943	1646	1504	1540	2856	جملة التكاليف بدون ايجار	
Rent		649	615	625	589	720	الإيجار	
Grand Total Cost		2592	2261	2129	2129	3576	إجمالي التكاليف	

* Including Family Labor.

* تشمل العمالة العائلية .

الباب الرابع

المبيدات التى تتداخل مع العمليات الحيوية الهامة لجميع الكائنات الحية

إنتاج الطاقة فى الميتوكوندريا والميكانيكيات وراء الانقسام الخلوى متشابهة جدا فى الكائنات الحية سوية النواة Aukaryotic . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض مثبطات الإنزيمات ذات تخصص قليل حيث أن العديد من الإنزيمات المختلفة فى أنواع كثيرة من الكائنات الحية قد تكون هى الهدف . العديد من المبيدات ذات طرق إحداث الفعل العامة تثير الاهتمام تاريخياً . ليست جميع المبيدات بسيطة فى التركيب والعديد يستخدم لأغراض القضاء على الآفات الضارة فى الزراعة والصحة العامة .

١- المبيدات التى تحدث خلل فى إنتاج الطاقة

١-١- عمليات البناء والهدم Anabolic and Catabolic processes :

النباتات الخضراء عبارة عن ماكينات بناء تنتج مواد عضوية من ثانى أكسيد الكربون ومواد غير عضوية أخرى وماء وطاقة الضوء. الجزئيات العضوية الجديدة تصنع بواسطة عمليات البناء بينما الجزئيات العضوية تنهار بواسطة عمليات الهدم. النباتات عندها القدرة على هدم الجزئيات العضوية المعقدة ولكن عمليات البناء هى التى تسود . الحيوانات والبكتريا والفطريات قد يطلق عليها ماكينات الهدم . مهام هذه الكائنات الحية تحويل المواد العضوية مرة أخرى إلى ثانى أكسيد الكربون والماء . معظم الطاقة من عمليات الهدم تتحرر على صورة حرارة ولكن الكثير تستخدم فى بناء جزئيات جديدة للنمو والتكاثر . معظم الطاقة الكلية المطلوبة للعديد من آلاف التفاعلات الكيميائية تعال من خلال الادينوزين ترای فوسفات (ATP) الذى يتكسر إلى أدنيوزين داى فوسفات (ADP) وفوسفات غير عضوى فى عمليات التخليق الحيوى المحتاجة للطاقة . مرة أخرى يعاد بناء (ADP) إلى ATP مع الطاقة من التنفس وعملية التحلل الجليكولى Glycolysis . عمليات الهدم الأساسية التى تيسر ATP شبيهة جداً فى جميع الكائنات الحية وتجرى فى العضيات بين الخلوية الصغيرة والميتوكوندريا . فى هذا المقام سوف نفترض أن المبيدات التى تحدث خلل فى العمليات ليست اختيارية بما فيه الكفاية . توجد مواد شديدة السمية غير اختيارية مثل الزرنيخ والفلوروأسيتات والسيانيد والفينولات والقصدير العضوى وهناك مواد فيها بعض الاختيارية بسبب الامتصاص والتمثيل المختلف فى الكائنات الحية المختلفة . من الأمثلة الروتينون والكاربوكسين والداينوكاب .

١-٢- تخليق أسيتايل المرافق الإنزيمى A وميكانيكية سمية الزرنيخ :

إستيايل المرافق الإنزيمى A يلعب دوراً محورياً فى إنتاج الطاقة الكيميائية المفيدة وقد قدر أن ما

يقــرب مــن ثلثى جميع المركبات الموجودة فى الكائن الحى تخلق عبر استيايل المرافق الإنزيمــى A (Ac – Co A) . انهيار وهدم السكريات تقود إلى البيروفات التى تتفاعل مــع الثيامــين بيروفوسفات والناتج يتفاعل مع حامض الليبويك . حامض أسيتايل ليبويك يــتفاعل مع المرافق الإنزيمى A لإعطاء Ac CoA وحامض الليبويك المختزل . حمض الليــبويك فــى صورته المختزلة له أو فيه مجموعتان قريبتان من السلفيهدريل SH التي تــتفاعل بسهولة مع الزرنيخيت لتكون تركيب حلقى ذات الثبات المعقول وتؤدى إلى إزالة حامض الليبويك (الشكل ٤-١) .

شكل (٤-١) : كيفية أحداث الفعل للزرنيخ

الزرنيخ سام لمعظم الكائنات الحية بسبب هذا التفاعل . هذه المركبات لم تعد تستخدم كمبيدات بصورة أو بأخرى ولكن فى الماضى البعيد كانت مركبات الزرنيخ مثل زرنيخات الرصـــاص من المبيدات الحشرية الهامة. في بعض الأحيان يلوث الزرنيخ الطبيعى المياه الأرضية وقد أدى ذلك إلى حدوث مأساة فى بنجلادش. لقد أنشأت الأبار بتعضيد مالى من منظمة الصحة العالمية (WHO) ولكن الماء النقى والعادى كان شديد التلوث بالزرنيخ عدم الطعم والرائحة والعديد منها كان سام وحدثت حالات تسمم كثيرة . فى أوربا عرفت مركبات الزرنيخ جيداً وكانت السم المفضل لقتله قصص أجاثاكريستى ولكنه كان ذات قيمة كبيرة لحفظ الأخشاب مع أملاح النحاس وغيرها . لقد توقفت هذه الاستخدامات كليةً بسبب تكرارية حدوث التسمم والتأثيرات السرطانية لمركبات الزرنيخ .

١-٣- دورة حامض الستريك ومثبطاتها

١-٣-١- الفلوروأستيات Fluoroacetate : تنتج الفلوروأسيتات بواسطة العديد مـــن النباتات فى أستراليا وجنوب إفريقيا ولها وظيفة كمبيد طبيعى فى النباتات . المركب عالى السمية على القوارض والثدييات الأخرى . فى بعض أجزاء أستراليا حيث توجد هذه البـــيانات بوفـــرة أصبح حيوان الأبوسوم مقاوم لحامض الفلوروأستيك . يوجد وصـف جيد لهـــذه النباتات فى Seawright and Eason ١٩٩٣ . كيفية إحداث الفعل للفلوروأسيتات معـــروفة جيداً . يتحول المركب إلى فلوروأسيتيل – مرافق إنزيمى A وهذا بدوره يتحول إلى حامض فلوروأسيتيك هذا المشتق التركيبى لحامض الستريك يثبط الإنزيم الذى يحول حـــامض الســـتريك إلـــى حامض سيس اكونيتيك ومن ثم يتوقف إنتاج الطاقة فى حامض الســـتريك . حـــامض الســـتريك الـــذى يتـــراكم يقـــوم بحجز الكالسيوم وحامض الفا – كيـــتوجلوتاريك ومـــن ثم يستنزف حامض الجلوتاميك . هذه التغيرات ضارة على الكائن الحى . الجهاز العصبى حساس لهذه التغيرات لأن حامض الجلوتاميك مادة ناقلة هامة فيما يعـــرف بالعقد العصبية الجلوتامينية والكالسيوم هام جداً كوسيط للنبضات . بالإضافة إلى ذلك فإن إيقاف إنتاج الطاقة هوائياً ضار جداً .

١-٣-٢- مثبطات السكينيك ديهيدروجينيز : مثبطات السكينيك ديهيدروجينيز تكون مجمـــوعة هامة من المبيدات الفطرية . فى عام ١٩٦٦ كان الكاربوكسين أول مبيد فطرى جهـــازى تـــم تسويقه . المبيد الجهازى يمتص بواسطة الكائن الذى يقوم بحمايته وقد يقتل المنّ الماص أو الهيفات الفطرية النامية . المبيدات الفطرية القديمة فعالة فقط كمادة تغطى ســـطح النباتات ولا يهاجم الميسيليوم النامية داخل نسيج النبات . الكاربوكسين والأنيليدات الأخـــرى أو المبـــيدات الفطـــرية أوكســـاتين تعمـــل علـــى تثبيط عملية فقد الأيدروجين Dehydrogenation لحـــامض السكسينيك إلى حامض فيوماريك وهى خطوة هامة فى دورة حـــامض تراى كربوكسيليك . السمية على الحيوانات والنباتات منخفضة بالرغم من

طريقة إحداث الفعل الأساسية هذه . المبيدات الفطرية فى هذه المجموعة هى الأنيليدات لأحماض الكربوكسيليك غير المشبعة أو العطرية . المركب الأول فى هذه المجموعة الذى تم تخليقه هو ساليسيل أنيليد والذى كان يستخدم حتى عام ١٩٣٠ كواقى للنسيج والمنسوجات .

هناك مركبات فينيل أميدات أخرى لها نفس طريقة إحداث الفعل مثل الفينفيورام والفلوتالونيل والفيورامينير والميبرونيل والأوكسى كاربوكسين .

carboxin furametpyr mepronil

١-٤- سلسلة نقل الإلكترون وإنتاج ATP : عندما تتأكسد المركبات خلال دورة حامض الترا ى كاربوكسيليك (الشكل ٤-٢) إلى ثانى أكسيد الكربون والماء فإن الالكترونات تتنقل من المركبات إلى الأكسجين خلال مسار منظم جيداً والذى يؤكد أن الطاقة لن تفقد أو تضيع وأن الالكترونات لن تمتص بواسطة المركبات التى تجعلها فى صورة شقوق حرة نشطة ومتفاعلة . فى البداية تنتقل الالكترونات إلى نيكوتين أميد – أدينين – داينيوكلتيد (NAD+) والفلافين أدينين داينيوكلتيد (FAD) ومن هذه مرافقات الوسائط Co-substrates تمر الالكترونات على يوربيكونيون وبعدها تمر على السيتوكرومات فى سلسلة نقل الالكترونات . الهدف النهائى هو الأكسجين الذى يختزل إلى الماء . الطاقة من هذه الأكسدة المنظمة جيداً يستخدم لبناء تدريج أيون الأيدروجين عبر الغشاء الداخلى للميتوكوندريا مع درجة حموضة pH منخفضة فى الداخل . هذا التدرج الأيونى يشغل مصنع الـ ATP .

١-٤-١- الروتينون Rotenone : الروتينون مبيد حشرى هام مستخلص من النباتات البقولية المختلفة . الروتينون يثبط نقل الالكترونات من النيكوتين أميد – أدينين (NADH) إلى يوبيكونون Ubiquinone .

CH3
C=CH2
H
O
O
O
H
O
CH3O
OCH3 rotenone

الـــروتينون شـــديد الســـمية علـــى الأسماك ويستخدم فى الغالب لاستئصال مجاميع الأسماك غير المرغوبة مثل سمك المنوة الأوربى فى البحيرات قبل إدخال سمك السلمون أو استئصـــــال الســـلمون فـــى الأنهـــار لطـــرد الطفـــيل الإجبارى على السمك المسمى Gyrodactilrs salaries والذى يضر ويسبب مشكلة كبيرة لمجموع السلمون . السلمون غير المصـاب يأتى من البحر إلى أماكن وضع البيض لن تعدى إذا تم قتل السمك المصاب فى النهر قبل وصولها

شـــكل (٤-٢) : تصـــور بسيط لدورة حامض الستريك ومواقع التثبيط بواسطة المبيد الحشرى / مبيد القوارض حامض فلوروأسيتك والمبيد الفطرى كاربوكسين .

١-٤-٢- مثبطات نقل الالكترون من السيتوكروم b إلى C1 : مركبات ستروبيلورينات Strobilurins قسم جديد من المبيدات الفطرية مبنى على المواد الفعالة السامة على الفطريات Fungitoxic الموجودة فى ميسيليوم الفطريات البازيدية Basidiomycete . المنتجات الطبيعية مثل ستروبيلورين A وستروبيلورين B شديدة التطاير وحساسة للضوء وهى تفيد فى الاستخدام في الحقول والصوب . المناورة والتحوير فى الجزىء خاصة تغيير الروابط الزوجية المرتبطة والتى تجعلها حساسة للضوء مع إدخال نظم حقلية عطرية أكثر ثباتا في الحصول على وتطوير مجموعة جديدة من المبيدات الفطرية فى الحقبة الأخيرة . على الأقل وصلت أربعة مركبات للأسواق وهى أزوكسى ستروبين ، فاموكسادون ، تريزوكسيم – ميثيل ، ترايفلوكسى ستروبين . كيفية إحداث الفعل تتمثل فى تثبيط نقل الإلكترون من السيتوكروم – b ومن السيتوكروم – C1 فى غشاء الميتوكوندريا . يفترض أنها ترتبط بموقع يوبيكينون على السيتوكروم – b . فيما يلى التفاعلات التى تثبط بواسطة المبيدات الفطرية ستروبيلورين .

OCH3, CH3O, O, O, CH3, CH3, CH3, n, CH3

ubiquinone (oxidized form)

$e^- + H^+$

OCH3, CH3O, O•, HO, R, CH3 — $e^- + H^+$ — OCH3, CH3O, OH, HO, R, CH3

semiquinone ubiquinone (reduced form)

المبيدات الفطرية متعددة الاستعمالات بشكل كبير جدا فى مكافحة الفطريات التى أصبحت مقاومة لمثبط ديميثيلز (DMI) Demethylase من المبيدات الفطرية . هذه المركبات ذات سمية منخفضة جدا على الثدييات ولكنها وكما هو الحال مع العديد من السموم التنفسية فإن لها بعض السمية على الأسماك والأحياء المائية الأخرى . قد تكون هذه المركبات سامة لديدان الأرض . من النظريات أن تقوم هذه المركبات بتثبيط نمو

الجـراثيم . التراكيب توضح النواتج الطبيعية ستروبيلورين B والأزوكسى ستروبين التى سوقت منذ عام ١٩٩٦ .

strobilurin B

azoxystrobin

١-٤-٣- مثـبطات السيتوكروم أكسيديز : مازال السيانيد يستخدم ضد بق الفراش والأفـات الأخرى داخل المبانى بالرغم من سميته العالية على الإنسان ولكنه كان يستخدم فـى الماضـى علـى مستويات أكبر كثيراً . فى القرن التاسع عشر كان الأطباء يصفون السيانيد كعقار مسكن وبالطبع حدثت حالات تسمم كبيرة (Otto,1938) . لقد كانت طريقة العـلاج الموصـى بهـا تتمثل فى جعل المصاب يتنفس الأمونيا . الأن توجد العديد من مضـادات التسـمم شديدة الفاعلية مثل نتريت الصوديوم ونتريت الأمايل . هذه المركبات تجعل بعض من أيون Fe^{++} للهيموجلوبين تتأكسد إلى ايون الهيدريك Fe^{++} والتى ترتبط بأيون السيانيد CN^- . السيانيد يعمل على تثبيط الخطوة الأخيرة من سلسلة نقل الإلكترون التـى تحفـز بواسطة إنزيم سيتوكروم أكسيديز بواسطة الارتباط بذرات الحديد والنحاس الضرورية فى الإنزيم . السيانيد سريع الفعل بشكل كبير جداً يتوقف بشكل كامل فى معظم الأحوال .

يسـتخدم الفوسـفين بشـكل مكثف كمدخن Fumigant وهو فعال جداً فى مكافحة الحشـرات والقـوارض فـى الحبوب والدقيق والمنتجات الزراعية والأغذية الحيوانية . يستخدم الفوسفين لتحقيق حماية مستمرة خلال الشحن للحبوب . الغاز قابل للاشتعال وهو غير ثابت بشكل كبير ويتغير إلى حامض الفوسفوريك بواسطة الأكسدة . باستخدام أقراص فوسـفيد الألومنيوم عند قمة المنتج المخزن يتحرر الفوسفين ببطء عن طريق التفاعل مع الرطوبة . تستخدم أملاح أخرى للفوسفين كذلك . الفوسفين نشيط تفاعليا ومن ثم يحتمل أن يشترك فى العديد من التفاعلات ولكن تثبيط إنزيم السيتوكروم أكثرها خطورة . الغاز شديد السمية للانسان ولكن المخلفات فى الطعام لا تسبب مشاكل لأنه يتأكسد بسرعة .

$$AlP + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + PH_3$$

١-٤-٤- فاكات التقارب Uncouplers : إنتاج الطاقة فاكة التقارب والتنفس واحد مـن ميكانيكيات السمية الأساسية . الأحماض العضوية الضعيفة وفينولات الحامض تقوم

بنقل أيونات الأيدروجين +H عبر الغشاء ومن ثم فإن الطاقة تنقل كحرارة ولا تستخدم فى إنتاج ATP . لقد جاء الاسم فاكات التقارب من قدرتها على فصل التنفس من إنتاج ATP . حتى عند تثبيط إنتاج ATP فإن أكسدة الكربوهيدرات وغيرها يمكن أن تستمر إذا كانت فاكـات التقارب موجودة ولو أن فاكات التقارب عبارة عن مبيدات حيوية وفى الأساس سامة لكل صور الحياة فإنه يوجد العديد من المبيدات الهامة المتاحة تنتمي لهذه المجموعة . هـذا ولـو أن قليل منها اختيارى ولها العديد من الكائنات المستهدفة . الأغشية الداخلية للميتوكوندريا هـى المواقع الأكثر أهمية للفعل ولكن الكلوروبلاست والأغشية البكتيرية تختل كذلك . الشكل (٤-٣) يوضح كيف أن الأحماض الضعيفة تستطيع نقل أيونات الأيدروجين +H عبر الغشاء .

شكل (٤-٣) : نقل أيونات +H عبر الغشاء الحيوى بواسطة الحمض الضعيف

المبيدات التى لها طريقة إحداث الفعل هذه تشمل المركبات القديمة مثل دانيتروفينولات (دانيترو أورثوكريزول DNOC ، دنيوتيرب ، دينوسيب) والفينولات الأخرى مثل البنتاكلوروفينول والأيوكسينيل ، DNOC عبارة عن مركب يعمل كمبيد ضد الأكاروسات والحشرات والحشائش والفطريات . السمية على الثدييات عالية حيث LD50 عن طريق الفم على الجرذان تساوى ٢٥ – ٤٠ مللجم / كجم لملح الصوديوم . الأعراض التقليدية تتمثل فى حدوث الحمى التى تتوافق مع طريق إحداث الفعل البيوكيميائى . فاكات الارتباط جربت فى علاج النحافة Slimming مع تتابعات قاتلة .

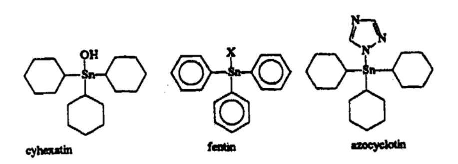
الدينوكاب عبارة عن إستر يمتص بواسطة الجراثيم الفطرية أو الأكاروسات . يحدث تحلـل مائـي للمـركب إلـى الفيـنول النشط . المركب له سمية منخفضة على النباتات والثدييـات. ديـنوكاب عـبارة عن خليط من العديد من إسترات الدانيتروفينول . مركب Ioxynil فـاك ارتباط أكثر أهمية يستخدم على نطاق واسع كمبيد حشائش ولكنه يحتوى على برومين بدلا من إحلالات الأيودين .

OH　I　I　CN　$OC(CH_2)_6CH_3$　O　I　I　CN

Ioxynil　Ioxyniloctanoate

١-٥- تثبيط إنتاج ATP : ينتج ATP من ADP والفوسفات بواسطة إنزيم ATP سينسـيز الذى يوجد فى الغشاء الداخلى للميتوكوندريا أو الكلوروبلاست . الطاقة تنقل من أيـونات الأيدروجين H+ فى مادة الميتوكوندريا . بعض المبيدات الهامة تثبط هذا الإنزيم مما يؤدى إلى إيقاف إنتاج ATP .

١-٥-١- مـركبات القصـدير العضـوية Organotin : لقد استخدمت مركبات القصـدير العضـوية بكـثافة كمبيدات لأغراض خاصة . على الأقل فإن بعض من هذه المـركبات لـه طـريقة إحـداث الفعـل الخاصة بها فى تثبيط ATP سينسيز فى الكائن المسـتهدف . لقـد استخدمت مركبات تراسيكلوهكسيل تين (سيهكساتين Cyhexatin) وكـذلك آزوسيكلوتين Azocyclotin كمبيدات أكاروسية اختيارية . سيهكساتين سام على مـدى عريض من الأكاروسات المفترسة ولكن عندما يستخدم بالمعدلات الموصى بها لا يسبب تأثيرات سامة على الأكاروسات المفترسة والحشرات . التراى فينيل تين استيات أو الايدروكسـيد قد تستخدم كمبيدات فطرية وضد الطحالب أو القواقع . سمية هذه المركبات علـى الأسماك عالية جداً ولكن لها سمية متوسطة على القوارض . البيانات الموجودة فى الجدول (٤-١) مأخوذة من مختصر المبيدات (Tomlin , 2000) .



جدول (٤-١) : مركبات Diefenthiuron والقصدير العضوى التى تستخدم كمبيدات

Pesticide	Fish (Various Species) LC50 (24-96 h) (Mg / l)	Daphnia EC50 (48 h) (mg / l)	Rodents (Various Species or Sex) Oral LD50 (mg / kg)
Cyhexatin	0.06 – 0.55 (24 h)	-	540 – 100
Azocyclotin	0.004 (96 h)	0.04	209 – 980
Fentin (acetate)	0.32 (48 h)	0.0003 – 0.03	20 – 298
Tributyltin	0.0021 (96 h)	0.002	-
Diafenthiuron	0.0013 – 0.004 (96 h)	< 0.5	> 2000

Note : LC50 = Leihal concentration in 50% of the population ; EC50 = Effective concentration in 50% of the population .

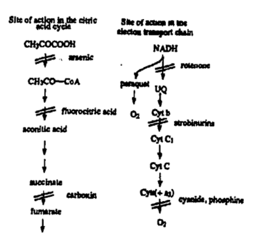
Soure : Data from Tomlin , C., Ed. 2000. The pesticide Manunl : A World Compendium , British Crop protection Council , Farnham , Surrey. 1250 pp.

التـــراى بيوتيلين والتراى بيوتيلين أكسيد مازالت تستخدم على القوارب والسفن لمنع نمـــو الحـــيوانات القشرية البحرية . هذه المواد فى غاية السمية للعديد من اللافقاريات فى الـــبحار وخاصـــة القواقع التى تنمو أعضائها الجنسية بشكل شاذ . فى هذه القواقع تطور الإناث القضيب . فى المحارات وثنائية الممصات تصبح الصدفات سميكة . التراى بيوتيل تين يعتبر واحد أكثر الملوثات البيئية الخطيرة ولكن على العكس فإن المشتقات الأقل تراى ميثـــيل تين والتراى اثيل تين فإنها غير سامة بشكل كبير على الإنسان والثدييات الأخرى. التـــراى ميثـــيل لاقـــت الاهتمام الكبير . رجالات السمية العصبية يقولون أنها تؤدى إلى حـــدوث تلف خاص فى الذاكرة على المدى القريب لمارد البحر . مشتق الاثيل له تأثيرات ضارة خطيرة على المخ .

شكل (٤-٤) : تنشيط وفقد سمية Diafenthiuron

١-٥-٢- دايافينثيورون **Difenthiuron** : الدايا فنثيورون يثبط تخليق ATP فى الميتوكوندريا (Ruder et al ., 1991) . هـذا المبيد مثير للاهتمام بسبب أنه كما هو الحال مع الفوسفوروثيودات يحتاج إلى تنشيط بواسطة الأكسدة والتى يمكن أن تحدث لا حيويا بواسطة الأكسجين الناشيء بواسطة ضوء الشمس أو داخل الكائن الحى بواسطة شقوق الايدروكسيل الناتجة بواسطة تفاعل فينتون Fenton reaction . فوق أكسيد الأيدروجين H2O2 قد ينتج كناتج ثانوى فى دورة التحفيز لإنزيمات Cpy التى سنتناوله فيما بعد . ديافنثيورون عندئذ تصبح أكثر نشاطا فى ضوء الشمس والببرونيل بتوكسيد الذى يثبط إنزيمات Cyp يجعل الديافينثيورون أقل سمية .

هذا بينما بعض إنزيمات Cpy هامة كذلك فى فقد سمية الديافينثيورن كما فى الشكل (٤-٤) . الديافينثيورون يستخدم ضد الأكاروسات والمنّ وغيرها من الحشرات على محاصيل عديدة مثل القطن والخضراوات والثمار . الجدول (٤-١) يوضح سميته العالية جداً على الأسماك . الشكل (٤-٥) قد يساعد فى تعريف موقع التفاعل . فى الشكل (٤-٥) توضح الأسهم انسياب الالكترون . عندما يصل الأكسجين الطريق العادى يتكون الماء بينما فى الخط الجانبى عبر الباراكوات تتكون شقوق فائقة الأكسدة . الجدول (٤-٢) يوضح أماكن فعل بعض سموم الميتوكوندريا .



شكل (٤-٥) : موضع التثبيط لمختلف المبيدات فى دورة حامض الستريك وسلسلة نقل الالكترون

جدول (٤-٢) : مواقع فعل بعض سموم الميتوكوندريا

Site of Action	Compounds	Toxic for
Inhibition of acetyl – CoA synthesis	Arsenic	Most animals
Inhibition of akonitase	Fluoroacetic acid (fluorocitrate)	Most animals
Inhibition of succinic dehydrogenase	Salicylanilide and oxathin fungicides	Fungi
Inhibition of NADH	Rotenon	Insects , fish
Inhibiting cytochrome b	Strobinurins	Fungi
Inhibiting cytochrome oxidase	Cyanide phosphine	All aerobic organisms
pH gradient in mitochondrial membranes (uncouplers)	Phenols	Most organisms
Inhibitors of ATP synthase in the mitochondrial membrane	Organonotin compounds Diafenthiuron metabolite	Fungi , mites , aquatic organisms, some have hig mammalian neurotoxicity Insects , fish
Superoxide generators	Copper ions	Most organisms
Takes electrons from the transport chain and delivers them to O_2	Paraquat	Most aerobic organisms

٢- مبيدات الحشائش التى تثبط عملية البناء الضوئى Photosynthesis

حوالـــى نصف مبيدات الحشائش تعمل على تثبيط عملية البناء الضوئى . معظم هذه المبـــيدات تحدث خلل فى عملية واحدة خاصة مثل نقل الالكترونات إلى الكينون منخفض الجـــزيئية يســـمى بلاستوكينون . يحدث التثبيط بإضـافة المثبط لبروتين خاص يطلق عليه D1 الـــذى ينظم نقل الالكترون . هذا البروتين يحتوى على ٣٥٣ حمض أمينى كما يوسع ويـــدعم غشاء الثيلاكويد Thylakoid فى البلاستيدات الخضراء . فى الطفرات المقاومة للاتـــرازين فى بعض النباتات وجد أن السيرين فى الموضع ٢٦٤ للبروتين D1 فى النوع البـــرى تـــم إحلاله بالجلايسين . الآن أصبح فى الإمكان إحلال السيرين ٢٦٤ بالجلايسين عـــن طـــريق الطفـــرية الموجهة الموقع فى الجين ثم إعادة إدخال الجين المتغير للنباتات المهندسة وراثياً المقاومة للأترازين (الشكل ٤-٦) .

مثـــبطات البناء الضوئى جميعاً عبارة عن مواد تحتوى على النتروجين ذات تراكيب مختلفة . هذه المواد قد تكون مشتقات لليوريا ، إس – ترايازينات ، أنيليدات ، على صورة تـــرايازينات ، يوراسيل ، بيس كاربامات، بيريدا زينونات ، هيدروكسى بنزى نيتريلات ،

نيتــروفينولات أو بنــزيميدازولات . فــى هــذا المقام سوف نقوم بوصف القليل من هذه المــركبات مع استعراض عملية البناء الضوئى . الكتب المعنية بيولوجى الخلية والكيمياء الحــيوية وفســيولوجيا النبات (Albert et al.,2002 , Nelson and Cox , 2000 , Taitz and Zaiger , 1998 ...) تصف العملية بالتفصيل . كيفية إحداث الفعل لمبيدات الحشائش يمكن الرجوع إليها بالتفصيل فى إصدارات Devine etal., 1993 , Fedke , 1982 .

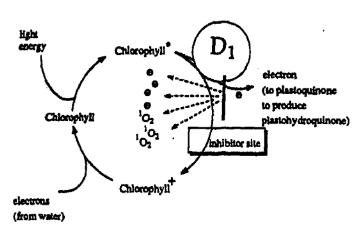
فــى البــناء الضوئى يتم اصطياد طاقة الضوء وتتحول إلى طاقة كيميائية حيث أن المــرافقات الإنــزيمية المختــزلة (مــثل نيكوتين أميد – أدينين – داينيوكليوتيد فوسفات NADPH والتــراى فوسفات مثل ATP) والأكسجين . الأكسجين عبارة عن منتج سام عادم فى النباتات ولو أنها تحتاج بعض الأكسجين أيضا فى تنفس الميتوكوندريا .

يقــوم الكلوروفــيلل بامتصــاص طاقــة الضوء (الفوتونات) مباشرة أو من خلال جــزئيات الاستشعار . جميع المواد الملونة تمتص طاقة الضوء ولكنها تحولها إلى حرارة وليس إلى طاقة كيميائية . الالكترونات التى تقفز إلى مدار آخر يتطلب طاقة أكثر تمتص الطاقة ويقال أنها أصبحت مثارة . هذه الالكترونات المثارة قد تفقد عن طريق امتصاصها بواسطة الجزىء المستقبل تاركاً الكلوروفيلل كأيون موجب الشحنة . تبعاً لهذا النظام يكون للكلوروفــيلل ثلاثة حالات مختلفة : الصورة العادية التى تمتص طاقة الضوء ، الجزىء المــثار وهو مادة مختزلة قوية جداً ، الأيون موجب الشحنة وهو مؤكسد قوى جداً . قوة الاختــزال فــى جــزىء الكلوروفيلل المثار تستخدم لإنتاج NADPH , ATP بينما قوة الأكســدة فــى أيون الكلوروفيلل تستخدم فى إنتاج ATP والأكسجين. إنتاج ATP عملية غيــر مباشرة تندمج مع تدرج الحموضة pH بين داخل وخارج غشاء الثيلاكويد . جهاز البناء الضوئى يقع على وفى غشاء الثيلاكويد .

توجد أربعة من معقدات البروتين المختلفة والمعقدة تقوم بإجراء التفاعلات الكيميائية الضرورية : النظام الضوئى Photosystem II ، معقد السيتوكروم b_6f ، النظام الضوئى I ، إنزيم ATP سينسيز . هذه المعقدات توجه بدقة وتثبت فى الغشاء . بالإضافة إلى ذلك يــوجد البلاســتوكوينونات التى يسهل اجتيازها دورة الاختزال Redox cycle وتستطيع العــوم فــى الوسط الدهنى للغشاء . المعقد المحتوى على المنجنيز فى النظام الضوئى II يشــترك فــى تكســير الماء وتوليد الالكترونات والأكسجين الجزيئى . البروتين الصغير المحــتوى على النحاس وهو البلاستوسيانين يشترك فى نقل الالكترونات من $Cytb_6f$ إلى النظام الضوئى I .

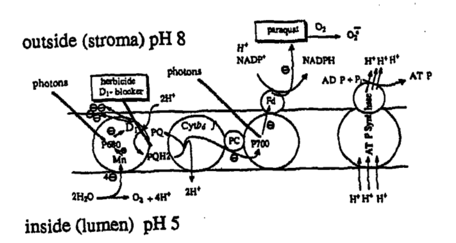
منــبث الثلاكويد عبارة عن نظام غشاء داخلى مكثف فى داخل الكلوروبلاست وهو عضــيات صــغيرة فــى خلايــا النبات . التجويف الداخلى للنظام الغشائى يصون درجة

الحموضة عند (5) pH بينما الغرفة الخارجية تسمى اللحمة Stroma ذات درجة حموضة (8) pH . الطاقة التى تمتص من البروتونات تستخدم لوضع وصيانة هذا الاختلاف .



شكل (٤-٦) : سد مسار الالكترونات من الكلوروفيلل المثار ضوئياً إلى البلاستوكونيون بواسطة مبيدات الحشائش لإنتاج الأكسجين النشؤ والالكترونات التى قد تنتج شقوق حرة .

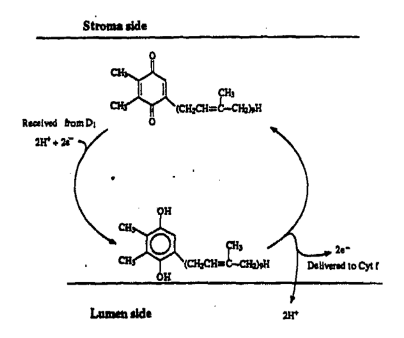
صبغات الكلوروفيلل فى النظام الضوئى II منظمة فى تركيب يسمى P680 وهو يصطاد الطاقة من الفوتون ويصبح مثار هائج . حينئذ يحدث نقل الالكترون إلى جزىء يسمى فيوفيتين Pheophytin ومن ثم إلى بقايا التيروسين فى البروتين D1 الذى يسمى مركز التفاعل . الصورة المؤكسدة للبلاتوكدينون (PQ) ذات موقع ارتباط خاص على البروتين D1 حيث يختزل ثم ينتشر لجانب تجويف الغشاء (الأن على صورة بلاستوهيدروكونيون PQH2) . فى هذا المكان يرتبط لبروتين يحتوى على الحديد - الكبريت فى معقد السيتوكروم b_6f ويختزله . أيونات الأيدروجين التى تتحرر فى هذه العملية تنقل إلى داخل الغشاء . البلاستوكونيون / البلاستوهيدروكونيون تعمل وظيفيا كمضخة بروتون تدار بواسطة الالكترونات المثارة بالضوء . ملخص هذه العملية موضح فى الشكل (٤-٧) .



شكل (٤-٧) : رسم توضيحي لعملية البناء الضوئي سادات وموقع إحداث الفعل D1 والباراكوات .

المخطط أو التصور المبسط لدورة الاختزال Redox cycle للبلاستوكونيون موضحة في الشكل (٣-٨) تركيب الكونويد والسلسلة الجانبية أيزوبرين تجعل من الممكن للبلاستوكونيون أن يمتص الكترون واحد منتجاً شقوق سيحي كونيون ثابتة (غير موجودة في الشكل) ويحتمل أن يشترك في العملية اثنان على الأقل من البلاستوكونيونات .

السيتوكروم المختزل F يوصل الإلكترون إلى البلاستوسيانين ، يحتوى على النحاس ، البروتين الذائب ذات الوزن الجزيئي المنخفض وبعدئذ إلى صبغات كلوروفيلل خاصة في النظام الضوئي I (P700) . نظام P700 يمكن أن يثار بواسطة فوتون جديد وينقل الإلكترون إلى البروتين المحتوى على الحديد المسمى فيريدوكسين Ferredoxin . الفيريدوكسين المختزل ينقل الالكترونات إلى NADPT لإنتاج NADPH أو إلى مسار ثانوي الذى يختزل النترات إلى أمونيا عند السطح الخارجي للغشاء . بعض مبيدات الحشائش الهامة (باراكوات ، دايكوات) تستطيع خطف الالكترونات قبل أن تنتقل إلى الفيريدوكسين وتخلق شقوق حرة .



شكل (٤-٨) : رسم توضيحى لدورة الاختزال فى البلاستوكونوين

أيون الكلوروفيلل فى +P680 يأخذ الالكترونات من الماء عبر معقد الإنزيم المحتوى علـــى المنجنيز ويختزل إلى الحالة المتعادلة غير المثارة والتى تكون مستعدة لامتصاص فوتـــونات جديدة . الماء ينقسم حينئذ إلى أيونات الأيدروجين والأكسجين . الأكسجين منتج عادم سام بينما أيونات الأيدروجين تساهم فى زيادة أو عمل اختلاف درجة الحموضة pH عبر الغشاء .

يـــتم إنـــتاج ATP من ADP والفوسفات بواسطة إنزيم ATP سينسيز وهو الإنزيم الـــذى يوجد فى الغشاء . الاختلاف فى تركيز أيون الأيدروجين من داخل وخارج الغشاء يستخدم كمصدر الطاقة . بسبب وجود ما يقارب ١٠٠٠ مرة أكثر من أيونات الأيدروجين علـــى داخـــل الغشـــاء عما هو الحال خارج الغشاء فإن أيونات الأيدروجين سوف تميل للانتشـــار للخـــارج . هذا يؤدى إلى ضياع الطاقة وبدلاً من ذلك تدفع أيونات الأيدروجين للانسياب خلال قناة بروتون خاصة فى إنزيم ATP سينسيز الذى يستخدم الطاقة من أيون الأيدروجين المنساب لإنتاج ATP . إنزيم ATP سينسيز شديد التشابه فى الكلوروبلاست والميتوكوندريا .

خلاصة القول أنه يوجد أبربعة أنواع من مبيدات الحشائش التى تحدث خلل فى جهاز البناء الضوئى وهى :

١- الأحمـــاض العضوية الضعيفة التى تحطم تركيز أيون الأيدروجين المتدرجة بين جانبى الغشاء .

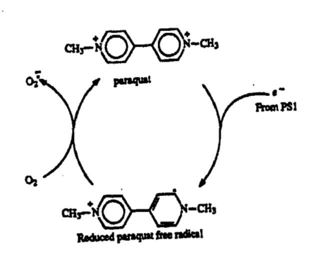
٢- مولدات الشقوق الحرة .

٣- المــركبات التـــى تــرتبط بالبـــروتين D1 عند (أو بالقرب) من موقع ارتباط البلاستوكونيون .

٤- المواد التى تحطم أو تثبط تخليق الصبغات الواقية مثل الكاروتينويدات .

٢-١- الأحمـــاض العضوية الضعيفة : الأحماض العضوية الضعيفة ذات قيمة Pk بـــين درجـــة حموضـــة pH 8,5 أو قـــريباً مـــن هذه القيم سوف تسبب تسرب أيونات الأيدروجـــين إذا كان الحامض ذائب فى غشاء الثيلاكويد . الأمونيا كذلك لها نفس التأثير كنتـــيجة للتفاعل $H^+ + NH_3 \leftrightarrow NH_4^+$ بدلا من إنتاج ATP تتولد حرارة . هذه التى تســـمى مانعة الازدواج Uncoupler سامة كذلك على الحيوانات والكائنات الحية الدقيقة وبعضها وصف تحت سموم الميتوكوندريا .

٢-٢- مـــولدات الشـــقوق الحـــرة : تـــوجد نوع من المبيد العشبى يستطيع سرقة الالكترون على امتداد طريقه الطويل من الماء إلى $NADP^+$. من أكثر مبيدات الحشائش أهمـــية فـــى هـــذه المـــرتبة الباراكوات (شكل ٤-٩) والدايكوات . تقوم هذه المركبات بامتصـــاص أو أخذ الالكترون عند بعض المراحل قبل الفيريدوكسين وتنقله إلى الأكسجين لإنتاج شق فائق الأكسدة . العديد من العمليات الطبيعية الأخرى تكون شقوق فائقة الأكسدة والخلايا فيها إنزيمات كافية وفعالة جداً تسمى سوبر أكسيد ديس ميوتيزيس تقوم بفقد سمية الشـــقوق فائقـــة الأكسدة . هذا ولو أن فقد السمية لا يكتمل بسبب إنتاج مادة أخرى شديدة النشاط والفاعلية هى فوق أكسيد الأيدروجين (H_2O_2) . فوق أكسيد الأيدروجين يجب أن يفقـــد سميته بواسطة إنزيمات كتاليزيس والجلوتاثيون بيرواكسيديزيس . إذا لم تحدث هذه العملـــية بسرعة كافية فإن H_2O_2 قد يتفاعل خلال تفاعل فينتون منتجاً شق الايدروكسيل متناهى النشاط . من المثير للاهتمام أن الباراكوات أكثر سمية على النباتات عندما توضع فـــى الضوء وأقل سمية على البكتريا عندما تنمو لا هوائياً كما فى إصدار Fisher and Williams (1976) . مولدات السوبر أكسيد سامة على الحيوانات والنباتات كذلك . من الخصائص المميزة أن الرئة تمثل العضو الحرج لتأثير الباراكوات فى التدبيات حتى عندما تعطى عن طريق الفم .



شكل (٤-٩) : دورة سمية الباراكوات

فقـد السمية الجزئية لأنيونات السوبر أكسيد بواسطة سوبر أكسيد ديس ميوتيز على النحو التالى :

$$2O_2 + 2H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$$

تفاعل فينتون ينتج شق الايدروكسيل متناهى النشاط والتفاعلية :

$$H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow OH^{\cdot} + OH^- + Fe^{+++}$$

فقد سمية فوق أكسيد الأيدروجين مع الجلوثاثيون بيرواكسيديز كما يلى :

$$H_2O_2 + 2GSH \rightarrow 2H_2O + GSSG$$

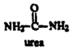
كلـوريد البـاراكوات سـوق مـنذ ١٩٦٢ . المركب عبارة عن مبيد حشائش غير اختـيارى وهو سام على الثدييات (LD50 عن طريق الفم فى الجرذان تتراوح من ١٢٩ وحتـى ١٥٧ مللجـم / كجم) . من الخصائص المميزة لهذا المركب أنه سريع المفعول ويـنهار ويفقـد نشاطه بسرعة من خلال الارتباط بالتربة والرواسب (بالرغم من ذوبانه العالى فى الماء) ويمكن أن يستخدم فى تحطيم عرش البطاطا قبل الحصاد . السمية العالية على الإنسان حيث تتأثر الرئة بشكل خطير أدى إلى حدوث العديد من حالات الوفاة . لقد

بـــدأ تســـويق دايكـــوات دايبـــروميد فى نفس الوقت تقريبا مع الباراكوات وكان له نفس الاســـتخدامات تقـــريبا . المركب له سمية حادة منخفضة قليلاً على الجرذان (LD50 = ٢٣٤ مللجم / كجم) . لا يوجد من بين مبيدات الحشائش من مجموعة بايبيريديليوم من له ســمية جلديـــة عالـــية . لقد صنفت هذه المركبات تحت قسم السمية Class II فى تقسيم الصحة العالمية WHO .

٢-٣- سادات أو مغلقات البروتين D1 : المبيدات العشبية التى تعمل على البروتين D1 ذات ســمية منخفضـــة على الحيوانات . كما سبق القول فإنها تعمل على غلق أو سد موقع خاص موجود فى النباتات التى تقوم بعملية البناء الضوئى . موقع الارتباط هو نفسه أو بالتقـــريب هـــو نفس الموجود مع جميع النباتات ويتوقع حدوث قليل من الاختيارية فى داخل المملكة النباتية . المثبطات تكون أكثر فاعلية فى ضوء الشمس القوى وفى الطقس الدافـــىء والجاف مع رطوبة جيدة فى الأرض . السبب فى ذلك أن تيار التنفس القوى فى النبات يمتص المبيدات العشبية والظروف تكون جيدة للبناء الضوئى النشط . النباتات التى تكيفت للإضاءة المنخفضة حساسة جداً لخليط المبيد العشبى والضوء القوى . سبب الموت بالتأكـــيد لـــيس هو نقص الطاقة بسبب تثبيط عملية البناء الضوئى ولكنه يرجع إلى إنتاج أنـــواع الأكســـجين النشط . عندما لا يستطيع الكلوروفيلل نقل الطاقة للبلاستوكوينون فإنه يدفـــع للـــتفاعل مع الأكسجين . الأكسجين النشوء ($^1O_2$) يتكون . هذا قد يحطم البيتا- كاروتـــين واللييبيدات فى غشاء الثيلاكويد . الكلوروفيلل المثار يستطيع أن يتفاعل مباشرة مع اللييبيدات غير المشبعة .

٢-٣-١- مشتقات اليوريا : هذه المجموعة يسهل تمييزها من الصيغة البنائية :

اليوريا يحدث فيها إحلال مجموعة أريل واحدة فى ذرة نتروجين واحدة ومجموعتى ميثيل أو ميزوكس ومجموعة ميثيل على النتروجين الأخرى .



مجموعة الأريل قد تكون حلقة فينيل بسيطة غير إحلالاية كما فى الفينيورون أو قد يحدث لها إحلال بمجاميع الهالوجين وتراكيب حلقية . إمكانية مجموعة الأريل المتغيرة مع بقاء إحداثها لنشاطها جعلت فى الإمكان تعديل الخصائص والمواصفات مثل الذوبانية فى الماء والثبات والامتصاص فى النباتات . معظم اليوريا ذات سمية منخفضة جدا على الطيور والثدييات ولكن الأسماك والقشريات حساسة (لينيورون له تركيز نصفى قاتل LC50 للسمك المنوة = ١ – ٣ مللجم / ٢ لتر LC50 على الدافنيا = ٠,١ – ٠,٧٥ مللجم / لتر) مبيدات الحشائش سامة جداً على الطحالب التى تقوم بعملية البناء الضوئى ومن ثم يجب تجنب تسربها وتلويثها للماء الأرضى .

لقد تم تسويق مبيد الحشائش لينيورون لأول مرة فى الستينيات وكان واحدا من أكثر المبيدات العشبية شيوعاً فى زراعات البطاطس والخضراوات .

linuron isoproturon

النباتات تمتص اللينيورون بواسطة الجذور والأوراق وهو عالى الثبات فى الأرض الغنية بالدبال فى المناخ البارد حيث أن له فترة نصف حياة ٢ – ٥ شهور . الكائنات الدقيقة فى التربة تقوم بهدم الأيزوبروتيورون الذى يمكن أن يستخدم اختيارياً فى محاصيل الحبوب المختلفة وقد قدرت نصف فترة الحياة من ٦ – ٢٨ يوم تحت الظروف الحقلية اعتماداً على النشاط الميكروبى . الإحلال الأليفاتى فى حلقة الأريل حساس للهجوم الميكروبى التأكسدى .

٢-٣-٢- الترايازينات Triazines : معظم الترايازينات عبارة عن مشتقات ١,٣,٥ – ترايازين – ٢,٤ – داى أمين المتماثلة ولكن توجد احتمالات أخرى كذلك . فى الوضع (6) يوجد ميثيل ثيو (⁻tryns) ، ميزوكسى (⁻tons) أو مجموعة الكلورو (Azines) .

الترايازينات مثير للاهتمام كذلك لأنه لا يوجد ارتباط سالب بين الذوبانية فى الماء والادمصاص على التربة بسبب صفاتها الكاتيونية . لقد استخدم الأترازين كثيراً فى حقول الذرة لأن الذرة أقل حساسية بسبب إنزيم الجلوتاثين ترانسفيريز الذى يهدم الأترازين ويفقده نشاطه . نفس الميكانيكية ونوع الطفرة فى D1 وصفت قبلاً الذى يخفض الارتباط

قد يكون أيضا سبب المقاومة فى الحشائش . الاحلالات فى الموضع (6) ومجاميع ٤،٢ – أميــنو تؤثــر بشكل كبير على الخصائص الهامة مثل سعة الارتباط بالتربة والذوبانية فى المـــاء والانهيار الميكروبى وغيرها من العوامل ذات الأهمية . إلى جانب الاترازين فإن الســـيمازين والسميترين والداى مثيامترين ، والتيربوميتون ، تيربيوكايلازين ، تيربيوترين والترا إتيازين حيث أن جميعها متاحة فى الأسواق .

X = OCH_3: "-ton"
SCH_3: "-tryn"
Cl: "-azine"
The R-groups are hydrogen or alkyl

٢–٤– مثـــبطات تخليق الكاروتين : بعض مبيدات الحشائش يعمل من خلال تثبيط تخلـــيق الكاروتيـــنويدز التـــى تحمـــى الكلوروفيلل من التحطم بواسطة الأكسدة الضوئية Photooxidation . الأميتـــرول ليس اختيارى التأثير Selective بينما مركب أكلونيفين Aclonifen ذات صفات اختيارية .

٢–٤–١– الأميتـــرول Amitrole : لقـــد كان هذا المركب من المبيدات العشبية المبشـــرة جداً حيث أن سميته الحادة منخفضة جدا وهو مبيد يحدث السرطان وقد ذكر أنه يـــزيد من حدوث سرطانات الأنسجة الطرية فى الناس الذين يقومون بإزالة الأدغال على طـــول مسارات السكك الحديدية فى السويد . الأميترول والأكلونيفين قد يسببا تضخم الغدة الدرقية مع الجرعات العالية . فى النباتات يثبط الأميترول تخليق الكاروتينولات . المركب غير اختيارى على عكس الأكلونيفين .

amitrole
aclonifen
fluorochloridone
beflubutamid

٢-٤-٢- أكلونيفين Aclonifen : مبيد الحشائش هذا ليس سام على البطاطس وعباد الشمس أو البسلة. قد يستخدم اختياريا فى محاصيل أخرى . المركب يثبط تخليق الكاروتين ولكن كيفية إحداث الفعل الفعلية غير معروفة . فى الثدييات يتحول المركب حيويا إلى العديد من المركبات المختلفة حيث تختزل مجموعة النيترو ويمكن للحلقات أن يحدث لها هيدروكسلة كما يمكن أن تحدث أستلة لمجموعة الأمينو وكذلك فإن مجاميع الايدروكسيل التى تتكون بواسطة هيدروكسلة الحلقة يمكن أن يرتبط مع السلفات أو حامض الجلوكورونيك . السمية الحادة لهذا المركب منخفضة جداً . فى الفئران والجرذان قد يحدث المركب بعض الضرر على الكلى عندما يستخدم بجرعات عالية (٢٥ مللجم / كجم) ولكن مستوى التأثير غير الملاحظ (NOEL) فى الفئران فى اختبار ٩٠ يوم يساوى ٢٨ مللجم / كجم من زن الجسم ولقد قدرت معدل التناول اليومى فى فرنسا (ADI) بقيمة ٠,٠٢ مللجم / كجم .

٢-٤-٣- بيفلابيوتاميد Befhubutamid : بيفلوبيوتاميد وصف حديثا على أنه مثبط لتخليق الكاروتينويدز حيث يثبط فيتوين ديساتيوريز . المركب منخفض السمية جداً على الثدييات ولكنه عالى السمية على الطحالب والنباتات . المبيد لا يظهر تأثيرات طفرية أو تشوهات خلقية فى الاختبارات القياسية .

٢-٥- مثبطات البروتوبورفيروجين اكسيديز Protoporphycinogen oxidase inhibitors : يستخدم أسينلورفين فى مزارع فول الصويا والفول السودانى والأرز وهى التى تتحمل كثيراً أو قليلاً مبيد الحشائش هذا .

مركبات بيفينوكسى ، فلوروجليكوفين – اثيل ، HC – 252 ، لاكتوفين لها تراكيب اشــتقاقية وطرق إحداث فعل متشابهة . قد يحدث احلال لمجموعة الكربوكسيل بمجموعة إيثيــر أو إســتر ولقد تم تطوير مبيدات عشبية اخرى ذات تراكيب مرتبطة . تترابيرول والبروتوبورفيــرين تتراكم وتعمل كحاسات للضوء وتسبب أكسدة ضوئية ونكرزة . تعتبر هذه المركبات مبيدات عشبية تؤثر بالملامسة وتكون أكثر فاعلية فى ضوء الشمس القوى .

٣- الجواهر العامة للسلفيهدريل SH ومولدات الشقوق الحرة

مجاميع السلفهيدريل متفاعلة وذات أهمية فى المواقع النشطة للعديد من الإنزيمات . بعض المبيدات ذات الفعل غير المتخصص فى الغالب تكون جواهر SH .

٣-١- الــزئبق : نتذكر من دروس الكيمياء غير العضوية أن HgS كبريتيد الزئبق غيــر ذائب (الناتج الذائب للتفاعل $Hgs \leftrightarrow S_2^- + Hg^{++}$ يساوى ١,٦ × ١٠^-٥٢^ على درجــة ٢٥°م) . القابلــية العالية جدا لأيون الزئبق Hg^{++} لمجاميع SH تعتبر كذلك من أســباب الســمية العالية لمركبات الزئبق . فى الغالب فإن الكائنات الحية قد تقتل بواسطة مــركبات الــزئبق . المقاومة فى الفطريات نادرة الحدوث جداً ولكنها قد تحدث وتنتج من المستوى الزائد من الجلوتاثيون فى خلايا الفطر التى تصطاد مركبات الزئبق .

مختصــر المبــيدات مازال به مواقع ومداخل قليلة عن مركبات الزئبق ولو أن دور الــزئبق كســم وكملوث عام للبيئة معروف جيداً وعلى نطاق واسع . الآن تزود المحارق Crematoriums بوسائل تنظيف الهواء ، لم يعد أطباء الأسنان يستخدمون مزيج الزئبق المعروف بالملغم Amalgam كما تستخدم ترمومترات خالية من الزئبق ... الخ . اهتمام العامــة بالتسمم المزمن من الزئبق محل اعتبار كبير جداً . مجاميع المرضى يعتقدون بأن الآلام والمشــاكل ترجع إلى الزئبق المنفرد من أسنانهم ولو أن معظم رجالات علم السموم Toxicologists يعــتقدون أن ملغــم الأسنان يعطى مستوى منخفض جداً من الزئبق لا يحدث هذه المشاكل ويقولون أن على المرضى الذين يعانون من التسمم بالملغم فى الأسنان Amalgamism يجب أن يبحثوا عن أسباب أخرى لمعاناتهم .

المبــيدات التــى تحــتوى على الزئبق ذات سمعة وشهرة متفاوتة . مركبات الزئبق العضــوية اســتخدمت بكــثافة فــى تغطية البذور لمختلف الحبوب وغيرها لحمايتها من الأمــراض الفطــرية . كمــيات صغيرة جدا من هذه المركبات شديدة الفعالية فى مكافحة الأمــراض الفطــرية . لقــد ذكر الباحث Mellanby (1970) أن كمية صغيرة نصف كيلوجرام من مستحضر الزئبق العضوية المحتوى على ١% زئبق (٥ جم) كانت كافية لــواحد بوشــل مــن حبوب القمح . لقد تم إضافة ١ مللجم من الزئبق لكل متر مربع عن طريق هذه المعاملة وهى تحت المستوى الطبيعى . الدجاج والأبقار التى تغذت على كمية متوســطة مــن الحبوب المعاملة لم تعانى . لا يوجد سبب للاستغراب عن شيوع وانتشار

مــركبات الزئبق العضوية . هذا ولو أن عديد من حالات التسمم الوبائى بمثيل الزئبق قد سجلت وكان أكثرها وضوحاً فى اليابان والعراق . لقد كانت الحالة فى اليابان التى حدثت فـى الخمسينات بسبب تدفق الزئبق من أحد المصانع . الكائنات الدقيقة تحول الزئبق غير العضوى إلى ميثيل الزئبق الذى يحدث سمية على الأسماك والقطط والآدميين . لقد سجلت أعلـى حـالات تسمم وبائى من ميثيل الزئبق فى الشتاء ١٩٧١ – ١٩٧٢ فى العراق مما أدى إلـى تسـمم مـا يزيد عن ٦٠٠ عراقى وموت ما يزيد عن ٥٠٠ (Goyer and Clarkson , 2001 WHO , 1974) . لقد كان التعرض من جراء الخبز المحتوى على القمـح المستورد والمعامل بمثيل الزئبق . لقد سجلت حوادث أخرى خطيرة وعديدة . فى السـويد أكل الطائر الذيال Phensant حبوب معاملة وتم تسميم الرماح بالزئبق من عملية الكلورين – القلوى وبواسطة المبيدات الحيوية المستخدمة فى صناعة لب الخشب . التلوث بالـزئبق يمثل الموضوع الأهم الذى غير رأى العامة والسياسة عن الصرف والكيميائيات الـزراعية فى أواخر الستينات (Berlin , 1986 – Borget al, 1969 , Fimreite , 1970)

كلـوريد الزئبق ($Hg\ Cl_2$) وأكسيد الزئبقيك (Hgo) وكلوريد الزئبقوز ($Hg_2\ Cl_2$) مازالـت تسـتخدم فى نطاق محدود كمبيدات فطرية . هذه المركبات شديدة السمية (السمية تبعا لتقسـيم الصـحة العالميـة WHO سجلت على أنها فى مجموعات II , Ib Ia). كلـوريد الـزئبقوز ذات سمية منخفضة (LD50 على الجرذان عن طريق الفم = ٢١٠ مللجم / كجم) عما هو الحال كلوريد الزئبقيك ($Hg\ Cl_2$) LD50 = ١ – ٥ مللجم / كجم) بسبب قلة ذوبانه .

لقـد استخدمت أملاح ميثيل الزئبق كمبيدات فطرية ولكنها قد تتكون بواسطة المثللة الحـيوية Biomethylation . أيـون الـزئبق Hg^{++} تحدث له مثللة بواسطة العديد من البكتريا المختزلة للسلفات (Desulfobacter) من خلال التفاعل مع معقد الميثايل لفيتامين B_{12} والتى تستخدم البكتريا لإنتاج بعض الأحماض الدهنية الخاصة . الكشف عن المبيدات الفطـرية مـن مجموعة ميثيل الزئبق فى البيئة أدت إلى تبديل مبيدات ميثيل الزئبق مثل الأجروسـتان ، ميمسـى ، بانوجـين ١٥ إلـى ايزوكسى اثيل الزئبق مثل البانوجين نيو ، ميزوكسـى اثـيل الـزئبق سـليكات سيريسـان ، فينـيل الزئبق مثل كريزول والفيلام والميركوسـيد . بسبب أن جميع مركبات الزئبق شديدة السمية على الفطريات يسهل عمل بدائل جديدة ومن ثم توجد مركبات عديدة وأسماء تجارية عديدة فى الأسواق .

العضو المستهدف فى الثدييات والطيور هو الجهاز العصبى المركزى . الأعراض تشـمل قصور فى الرؤية وتشوش الحس Paresthesias وعدم تناسق الحركات العضلية Ataxia وعسـر الـتلفظ Dysarthcia والصـمم Deefness . مـركبات فينيل الزئبق

والكوكسـى الكـيل الـزئبق تمتص خلال الجلد ومن ثم تمثل خطورة كما هو الحال مع مشتقات الميثيل . الأجسام العصبية تفقد فى المخيخ وقشور المخيخ . فى الفطريات تتفاعل مـركبات فينـيل الزئبق والكوكسى الكيل الزئبق مع مجاميع السلفهيدريل SH الضرورية ذات الأهمـية فى الانقسام الخلوى . يتداخل ميثيل الزئبق مع الأحماض النووية RNA , DNA ويرتبط بمجاميع SH مما يؤدى إلى تغيرات فى التركيب الثانوى لأحماض RNA , DNA .

$CH_3CO \cdot Hg-CH_3$ 'Agrostan'

$Cl^- Hg^+-C_2H_5$ 'Ceresan'

$N \equiv C-NH-C(=NH)-NH-Hg-CH_3$ 'Panogen 15 (old)'

$CH_3CO \cdot Hg-C_2H_4OCH_3$ 'Panogen new'

$N-Hg-CH_3$ 'Memmi'

$CH_3CO \cdot Hg-C_6H_5$ 'Agrostan D'

$(CH_3)_2N-C(=S)-S-Hg-C_6H_5$ 'Murcocide'

٣-٢- المبـيدات الفطـرية ذات المواقـع المـتعددة الأخـرى : الداثيو كاربامات والبيرهالوجين ميركابتنات والسلفاميدات وأملاح النحاس وسلفات الحديد قد توضع تقسيمياً فـى هـذه المجموعة . يبدو أن جميع المركبات تنشط ضد مجاميع SH أو تكون مولدات الشقوق الحرة . المنظفات مثل الدورين والأملاح السامة مثل فلوريد الصوديوم ذات طرق إحداث فعل متعددة المواضع .

٣-٢-١- بيـرهالوجين ميـركابتنات Perhelogenmer captans : المبـيدات الفطـرية فـى هـذه المجمـوعة من الأمثلة الجيدة عن المبيدات التى تتفاعل مع مجاميع الســلفهيدريل فـى العديـد من الإنزيمات . من المبيدات الأخرى التابعة لهذه المجموعة الكابتافول ، فولبيت ، دايكلوفلوأنيد ، بولى فلو أنيد . لقد استخدم الكابتان على نطاق واسع كمبيد فطرى ولكن وجه لوم من جراء إحداثه للسرطانات كما ورد فى تقارير وكالة حماية البيـئة الأمـريكية (EPA) فى عام ١٩٨٥ . السمية العامة لهذا المركب ضد الحيوانات منخفضة جداً .

$$\text{(tetrahydrophthalimide)N-SCCl}_3 \xrightarrow{\text{Protein'SH}} \text{(tetrahydrophthalimide)N-SCCl}_2\text{SProtein'}$$

$$\text{(tetrahydrophthalimide)N-SCCl}_2\text{SProtein'} + \text{Protein''SH} \longrightarrow \text{(tetrahydrophthalimide)N-H} + CSCl_2 + \text{Protein''-SS-Protein'}$$

Alkylenebis (dithiocarbamates)s and dimethyldithiocarbamates -٣-٢-٢

المبيدات فى هذه المجاميع تعتبر من الجواهر غير المتخصصة على SH . النابام هو ملح الصوديوم للألكيل بيس (داثيوكاربمات) :

$$Na^{+}\,{}^{-}S\overset{S}{\overset{\|}{C}}NHCH_2CH_2NH\overset{S}{\overset{\|}{C}}S^{-}\,Na^{+}$$

nabam

لقـد وصـف النابام بداية فى عام ١٩٤٣ . عندما يخلط مع سلفات الزنك أو سلفات المنجنيـز يـتكون الـزينيب أو المانيب على التوالى . الملح الخليط من الزنك والمنجنيز والمسـمى مانكـوزيب Maneozeb اسـتخدم على نطاق واسع . مركب (الكيلين بيس داثيوكاربامات) ذات سمية منخفضة على الثدييات (LD50 = ٨٠٠٠ مللجم / كجم على الجـرذان) ولكنه يعتبر مسبب للسرطان من خلال ناتج التمثيل اثيلين ثيوريا الذى يتكون بواسطة عملية الطهو .

$$\begin{matrix} CH_2NH\overset{S}{\overset{\|}{C}}-SH \\ | \\ CH_2NH\underset{\|}{\underset{S}{C}}-SH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2NH \\ | \\ CH_2NH \end{matrix}\!\!>C{=}S$$

ethylenebisdithiocarbamic acid　　　ethylenethiourea

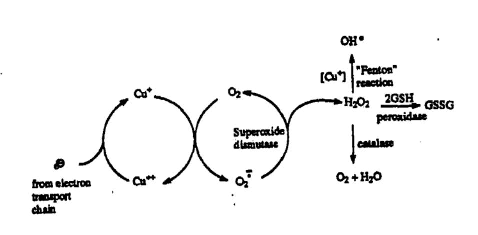
مــركبات دايمثيل داثيوكاربامات مثل ثيرام ، فيربام ، زيرام وهى ثنائية الكبريتيدات Disulfides والتى سوقت فى الأسواق خلال الحرب العالمية الثانية . من المثير للاهتمام أن مشــتقات الثيرام والداى سلفيرام استخدمت كطارد لأنه يثبط إنزيم الدهيد ديهيدروجينيز وعــندما يــؤخذ يتحول الايثانول إلى أسيتالدهيد والذى يحدث له تمثيل لاحق . المستوى العالى للأسيتالدهيد فى الجسم يعطى شعور قوى بعدم السرور . يستخدم الثيرام فى بساتين الفاكهة للحماية ضد الغزلان حيث تهرب من الرائحة غير المرغوبة التى تذكر الحيوانات برائحة بعض آكلات اللحوم الخطيرة .

thiram disulfiram

٣-٢-٣- المبــيدات الفطــرية التــى تحتوى على النحاس : النحاس من المعادن الضــرورية حــيث أن جميع صور الحياة فى حاجة إليه . النحاس يمثل جزء حيوى فى العديد من الإنزيمات مثل سيتوكروم اكسيديز والصورة الخلوية Cytosolic لإنزيم سوبر أكسيد ديس ميوتيز . بعض الكائنات الدقيقة حساسة جداً للنحاس . من هذه وجدت كائنات مخــتلفة مــثل الأغــنام والماعــز واللافقاريــات البحرية والعديد من الطحالب وجراثيم الفطــريات. الإنسان والخنازير صنفت من بين الكائنات والأنواع الأقل حساسية للنحاس . ميكانيكــية هــذا الــتحمل ترجع فى جزء منها على الأقل لميكانيكية تنظيم تركيز النحاس الفعال . البروتين الصغير الغنى بالحامض الأمينى سيستين Cystein يسمى ميتالوثيونين تســتطيع حجــز المعــادن مثل الزنك والنحاس والكادميوم والزئبق وتلعب دوراً هاماً فى خفــض ســمية هــذه المعــادن . تــزداد كمية الميتالوثيونين من جراء التعرض للمعادن والاختلاف فى هذه المقدرة واحد من الميكانيكيات المرتبطة بالتفاوت الكبير فى الحساسية للــنحاس . مزيج بوردو عبارة عن عجينة من أيدروكسيد الكالسيوم وكبريتات النحاس II وقد استخدم كرش فعال فى مكافحة فطر فيتوفثورا اينفستنس على البطاطس وفطر فينتوريا إيناكوالــيس علــى التفاح وفطر البلازموبارا فيتيكولا على العنب وغيرها . المركب ذات لــون أزرق شديد ولا يوجد من يخطىء وجود اللون على الأوراق المرشوشة خلال فترة تكــوين العناقيد فى زراعات العنب . لقد أدخل المركب إلى فرنسا عام ١٨٨٥ ومن وقتها

وهـــو يعلـــب دوراً هاماً فى الأعناب النامية . من المدهش انخفاض السمية على الثديات وبعـــد أن استخدم لحقب زمنية عديدة على العنب أدى إلى زيادة غير مرغوبة من النحاس فى الأرض .

تـــرجع سمية مزيج بوردو وأملاح النحاس الأخرى إلى مقدرة الأيونات على تغيير الكترون واحد (Cu^{+} D Cu^{++} + e^{-}) الشكل (٤-١٠) . يؤخذ الإلكترون من سلسلة نقل الإلكترون ويعطيه للأكسجين لتكوين أنيون السوبر أكسيد . الشق الأنيونى يتحول بعد ذلك إلـــى فـــوق أكســـيد الأيدروجين H_2O_2 بواسطة التحليل بواسطة إنزيم سوبر أكسيد ديس ميوتيز .



شكل (٤-١٠) : دورة سمية النحاس وفقد السمية الجزئية للسوبر أكسيد بواسطة إنزيم سوبر أكسيد ميوتيز .

فـــوق أكسيد الأيدروجين يتحطم عادة بواسطة إنزيمات التحلل المائية والأكسيديزيس ولكـــن الـــبعض قـــد يتحول إلى شق الايدروكسيل OH . وهو نشط بشكل متناهى ويقوم بـــتحويل الجـــزئيات الحـــيوية فى المنطقة الموجودة فيها . لبيبدات الغشاء تتحطم . كيفية إحـــداث الفعل لأملاح النحاس والباراكوات فى العديد من النواحى متماثلة ولو أن الكائنات المستهدفة لكل منها مختلف وبشكل واضح .

من المثير للاهتمام معرفة أن معظم البيروكسيديز الفعالة تحتوى على السيلينيوم وهى السبب التى جعل من السيلينيوم عنصر نادر ضرورى . معظم إنزيمات سوبر أكسيد ديس

ميوتيــز فــى الخلايا سوية النواة تحتوى النحاس . لذلك فإن النحاس من العناصر الهامة للحمايـــة ضــــد الشــقوق الحــرة ولكنه مسئول كذلك عن تكوينها . أيونات النحاس تكون مركبات SH ثابتة جدا وذات سمية عالية بدون مولدات السوبر أكسيد .

٤- المبيدات التى تتداخل مع الانقسام الخلوى

لقد تناول الباحث Bhupinder وآخرون (٢٠٠٠) باقتضاب هذه المبيدات وظهرت التفاصيل فى كتب بيولوجيا الخلية (Albert et al., 2002) حيث أسهبت فى الكلام عن وظــيفة مــركب التوبيوكــين . المــركب باكليتاكسيل Paclitaxel (تاكسول) سم قوى مستخرج من شجرة التكسوس الصنوبرية الباسفيكية Pacific yew حيث يوجد مع العديد مــن المــركبات الأخــرى ذات التراكيب المتشابهة . المركب يوجد كذلك فى الفطريات تاكساميســيس بــريفيفوليا والفطــر بيســتالوتيومبس ميكروسبوريا المصاحبة بالتكسوس الباســفيكى وفــى الهيمالايا على التوالى . لقد تم الكشف عن هذا المركب حديثا فى أنواع أخرى بالرغم من سمية المركب أصبح الباكاريتاكسل دواء مبشر ضد السرطان . المركب لـــه تــركيب غاية فى التعقيد ومن الصعوبة وليس من المستحيل تخليقه . المركب له فعل نشط قوى ضد الفطريات البيضية Oomycetes التى تسبب اللفحات .

جمـــيع المتحمســـين للحدائق يعرفون جيدا عن الزعفران الخريفى الجميل Crocus الـــذى يزهر فى الخريف متأخرا . ليس من الصعوبة فهم أن هذا النبات يحتوى على سم شـــديد يحميه من الممرضات النباتية واكلات الأعشاب . النبات يحتوى على الكولشيسين Culchicine شـــديد الســمية وذات تركيب غاية فى التعقيد . المادة معروفة جيدا لمربى النـــباتات لأنهـــا تســتخدم لمضـــاعفة عدد الكروموسومات صناعيا فى النباتات . مشتق بنـــزيميدازول المخلـــق ، ١- ميثـــيل -٣- دوردوسيل بنزيميدازوليوم كلوريد طور عام ١٩٦٠ كمبيد فطرى علاجى ضد جرب التفاح . مركب ثيانبدازول وهو مشتق آخر مخلق من البنزيميدازول استخدم كطارد للديدان فى الحيوانات Anthelmintic منذ عام ١٩٦٠.

لقد تمت الإشارة لهذه المركبات المخلقة والطبيعية لأن لها طرق إحداث فعل متقاربة. هذه المواد تتفاعل مع التيوبولين Tubulin وهو بروتين يمثل وحدات البناء فى هيكل بين الخلـــوى فى الخلايا متساوية النواة . شكل وتركيب الخلية يعتمد على الخيوط الدقيقة التى تحفـــظ مكـــونات الخلية فى المكان الصحيح . يختلف هذا الهيكل عن الهيكل الحقيقى لأنه متحرك ومتغير التركيب . من أجدى الوظائف الهامة للتوبيولين أو بشكل أكثر دقة بوليمر التوبيولين ما يسمى الأنيبات الدقيقة ما يجرى من عمل المغزل وهو التركيب الذى يسحب الكروموسومات جزئياً خلال الانقسام الميتوزى Mitosis . هناك تحت وحدتين مختلفتين مـــن الثيوبيـــــولـــين (α – Tubulin and β – Tubulin) يعملا ازدواج يتراص مع بعضــــه ويكون جدار الأنيبات الدقيقة الأسطوانية . صفوف ازدواج α / β تيوبيولين توجد

فـــى صورة غير بوليمرية فى الخلية مع الأنيبات الدقيقة البوليمرية والتوازن بين المجمع وغيـــر المجمع يصون الانيبات الدقيقة ولكن السموم التى ذكرت أعلاه تحدث خلل فى هذا الـــتوازن عن طريق الارتباط بمواقع مختلفة من β – تيوبيولين مما يضر ويتلف الانقسام الخلـــوى الطبيعى . صيانة شكل الخلية وحركتها والنقل بين الخلوى والإفراز يعتمد على الأنيـــبات الدقـــيقة . لـــذلك لا يكون صعباً أن نفهم أن السموم القوية والمركبات المضادة للســـرطان يمكـــن أن توجد بين مواد تتداخل مع وظيفة التيوبيلوين . يعمل التاكسول من خـــلال التثبيت الشديد للأنيبات الدقيقة بينما الكولشيسين ومعظم البنزيميدازولات تعمل عن طـــريق تثبـــيط تكـــوين الأنيبات الدقيقة . ولو أن كيفية إحداث الفعل لهذين النوعين من المـــركبات مخـــتلف فإن النتيجة النهائية واحدة تتمثل فى إتلاف الانقسام الخلوى . ارتباط الجوانوسين تراى فوسفات (GTP) إلى البيتا – تيوبيولين يثبت الصورة البوليميرية بينما الـــتحلل المائى لمركب GTP إلى الجوافوسين داى فوسفات (GDP) يمنع ويوقف ثبات الأنيـــبات الدقيقة . البنزيميدازولات ذات تراكيب متطابقة للجوانوسين فوسفات وقد تتنافس على نفس موقع الارتباط . لقد تأكد ذلك تجريبياً عند تجهيز خصيات الجرذان (Winder et al., 2001) . لقـــد قـــام رجال بيولوجى الخلية بدراسة التيوبيولين ووظيفته باستخدام مركب نوكودازول .

nocodazole — GTP or GDP

النشـــاط البيولوجـــى للمواد التى تتداخل مع التيوبيولين عالى جداً . التركيز النصفى القاتل LC50 للتاكسول على خلايا الكبد المزرعية (HL – 60 Cells) تساوى أقل من ٠,٠٠١ ميكـــرومول بينما الثيابندازول بتركيز ٨٠ ميكرومول يحدث تثبيط كامل للانقسام الميتوزى فى هيفات الاسبرجللس نيديولانس عندما ينمو فى مزرعة سائلة .

المبـــيدات الفطـــرية من مجموعة البنزيميدازول ذات طريقة إحداث الفعل هذه تشمل البينومـــيل والكاربيـــندازيم والديكارب والفيوبيريدازول والثيابندازول والثيوفانات ميثيل . هـــناك مجمـــوعة أخرى من المبيدات الفطرية التى ترتبط بالتيوبيولين تشمل المبيد فينيل كاربامـــات داى اثيوفيـــنكارب ، سويب وكذلك ميثيل ٥,٣ – دايكلوروفينيل كاربامات (MDPC) ومبـــيد الحشـــائش كاربامـــات كاربيتاميد . مجموعة مبيدات الحشائش ما قبل

الانبثاق من الداى نيترو أنيليدات ترتبط كذلك بالتيبولين وهذه المجموعة تشمل بنزفلورالين والبيوتراكين ودانيتـرامين واثـيال فلورالين والفلوأزينام والفلوكلورالين والفلوميترالين والأوريزالين والدانيترامين والبنديمثلالين والبرادتامين والترايفلورالين .

التاكسول والمشتقات الأخرى متناهية الفاعلية بيولوجيا للفطريات المرتبطة بنبات التكسوس ليست ذات قيمة كمبيدات فطرية ولكنها قد تعتبر مبيدات طبيعية .

paclitaxel

٤-١- المبيدات الفطرية Fungicides

٤-١-١- البينوميل Benomyl : على عكس المبيدات الفطرية الواقية القديمة فإن المبيدات الفطرية من مجموعة البنزيميدازول تقتل الميسيليوم النامية ومن ثم توقف العدوى الموجودة فعلاً . البينوميل له ذوبانية منخفضة فى الماء (٤ مللجم / لتر) ولكنه ينهار فى التربة والماء إلى الكاربندازيم والبيوتيل أيزوسيانات مع فترة نصف فترة حياة أقل من يوم واحد . الكاربندازيم يعمل كما سبق القول كسم للتوبيولين بينما البيوثيل أيزوسيانات شديدة السمية ويتفاعل مع العديد من مكونات الخلية . البينوميل أو ناتج تكسيره بيوتيل أيزوسيانات قد تجعل النباتات تنتج ما يطلق عليه فيتوالكسين . عندما ترتبط بالمسبب المرضى تملك النباتات نظام دفاعى متميز يقوم بإنتاج الفيتوالكسينات وهى مواد سامة للفطر وتحمى النباتات من أى هجوم لاحق . لقد اتضح أن البيوتيل أيزو سيانات يحفز إنتاج هذه الكيميائيات فى النباتات وقد يكون أحد ميكانيكيات النشاط المضاد للفطر لمبيد البينوميل .

البينوميل والمبيدات الفطرية من البنزيميدازول سامة على دودة الأرض وقد تحدث خلل خطير فى مجموع الحشرة ومن ثم فإن بقايا الأوراق لا يتم التخلص منها وإزالتها .

بعض المبيدات الفطرية بنزايميدازول (ثيابندازول والميبندازول) قد تستخدم كمواد طاردة للديدان من امعاء الحيوانات .

٤-١-٢- ثيوفانات ميثيل Thiophanate – methyl : يجب أن يتحول الثيوفانات ميثـيل إلى كاربندازيم حتى يحدث تأثيره السام على الفطريات . المركب فعال ضد مدى واســع من الممرضات الفطرية وله سمية منخفضة . فى التربة والنباتات يتحول المركب إلى كاربنيدازيم .

benomyl

NHCOCH₃ — C_4H_9NCO butylisocyanate

CO

NHC_4H_9

NHCOCH₃

H

carbendazim

NHCNHCOCH₃ (S, O)

NHCNHCOCH₃ (S, O)

thiophanate-methyl

1-methyl-3-dodecylbenzimidazolium chloride

+ Cl^-

CH_3

CH_3

٤-١-٣- كاربيـــندازيم Carbendazim : لقد وصـف الكربيندازيم كمبيد فطرى فى عام ١٩٧٣ وهو واسع الفاعلية ضد أنواع عديدة من الفطريات .

٤-١-٤- ثيابـــبدازول Thi abendazole : لقد سجلت خصـائص ضد الفطريات عـــام ١٩٦٤ وقبل ذلك كان يستخدم كطارد للديدان المعوية فى الإنسان وكدواء بيطرى . المــركب ثابت فى الوسط المائى ولكن فى الثدييات يتحلل مائيا فى حلقة البنزين بواسطة إنزيمات Cyp .

mebendazole
an anthelmintic used against nematodes

thiabendazole
anthelmintic and fungicide

٤-١-٥- داى اثيوفينكارب Dietho Fencarb : استخدم الداى اثيوفينكارب ضد سلالات أنواع البوتراتيس المقاومة للبنز - ايميدازول . يثبط المركب كذلك عملية الانقسام الميـتوزى . ينهار المركب بسرعة فى التربة والحيوانات من خلال أكسدة مجموعة ٤ - أيزوكسى .

diethofencarb

٤-٢- مبيدات الحشائش Herbicides : العديد من مبيدات الحشائش ذات تركيب عام تقوم بتثبيط انقسام الخلايا .

general structure

trifluralin

٤-٢-١- تـرايفلورالين Trifluralin : لقد سوق الترايفلورالين منذ عام ١٩٦١ . المركب مبيد حشائش اختيارى يضاف للتربة ويعمل عن طريق دخول البادرات فى منطقة Hypocotyl ويحـدث خلل فى الانقسام الخلوى . يحدث ادمصاص للمركب على التربة ومـن ثـم يقاوم التسرب مما يحقق أثر متبقى طويل . مبيد الترايفلورالين أكثر ثباتا تحت

الظــروف الهوائية مقارنة بالظروف اللاهوائية بسبب أن الكائنات الدقيقة تستطيع اختزال المركب فى مجاميع نيترو إلى مجاميع الأمينو لا هوائيا .

٤-٢-٢- كاربتياميد Carbetamide : مبيد الحشائش سجل لأول مرة عام ١٩٦٣ المــركب اختيارى بشكل كبير ضد الحشائش وبعض الحشائش عريضة الأوراق . يلاحظ أن أحد المرادفات Anantiomer ينظر إليه كمادة فعالة .

carbetamide

$C_6H_5-NHCO-O-CH(CH_3)-CONHCH_2CH_3$

٥- المبيدات التى تثبط الإنزيمات فى تخليق الأحماض النووية

المبــيدات العشبية والفطرية الهامة قد تثبط مختلف الإنزيمات التى تشترك فى تخليق الأحمــاض الــنووية . أحــد مجاميع المبيدات الفطرية البيريميدنيولات تثبط تخليق المواد الهامــة فى عملية التجرثم بينما الأسيتاتيليدات تثبط دخول الأحماض النووية فى الحامض النووى " رنا RNA " .

٥-١- **المبــيدات الفطــرية التى تثبط التجرثم :** مشتقات المبيد الحشرى ديازينون وجــدت فعالــة ضــد فطريات البياض الدقيقى ولقد أدت دراسات الارتباط بين التركيب والفاعلــية إلــى تطويــر المبــيدات الفطــرية بيــريميدنيول (اثيــريمول ، ببيريمات ، دايميثيــريمول) . يبدو أن البيريميدنيولات تعمل عن طريق التداخل مع تمثيل البيورينات مــن خلال تثبيط أدينوسين دى أمنيز . الإنزيم الذى يحفز فقد الأمين التحليلى للادينوسين إلــى انيوســين هــام فى الفطريات وليس له أهمية فى النباتات . يؤدى التثبيط إلى إيقاف عملــية التجــرثم . المبــيدات الفطرية عالية الذوبان فى الماء وتعمل جهازياً عن طريق الامتصاص خلال الأوراق وتنتقل . المركبات ثابتة فى التربة ولكن سميتها على الحيوانات منخفضة جداً .

adenosine → inosine

التراكيب أدناه توضح المبيد الحشرى ديازينون وناتج تمثيله بالتحلل المائى داثريمول . ببيرميت وداى ميثرينول ذات تراكيب مشابهة .

diazinon → hydrolysis

ethirimol

٥-٢- تثبيط غرس اليوريدين فى الحامض النووى " رنا RNA " : تثبيط غرس اليوريدين فى الحامض النووى RNA يتسبب بواسطة مبيدات الحشائش المعروفة الكلوروأسيتانيليدات (مثل أسيتوكلور ، الالاكلور ، بوتاكلورا ، والمركبات العديدة الأخرى) ومجموعة المبيدات الفطرية الفينيل أميدات (ميتالكسيل ، أوفيوراك ، أوكساديكسيل) . المركبات لها تركيب وإحداث فعل مشابه .

فــى الغالــب R تساوى مجموعة أو مجموعتين الكيل 'R ذات تركيب مختلفة ، فى المبيد العشبى "R تعنى الكلورين فى توافق مع الاسم " كلوروأسيتاميدات " .

اكتشــاف المبــيدات الفطــرية نشــأ من ملاحظة النشاط المضاد للفطريات لمبيدات الحشــائش كلوروأسيتانيليدات وثبت أنه من الممكن الحفاظ وتحسين هذا النشاط مع تحجيم التأثيــرات كمبيدات عشبية . هذه المركبات تم تسويقها تجاريا خلال السبعينات . مبيدات الحشــائش ذات قيمة بسبب اختياريتها والمبيدات الفطرية مفيدة بوجه خاص ضد فطريات البــياض الدقيقــى فــى الأعــناب . الأسيتوكلور مبيد اختيارى بسبب فقد السمية بواسطة الارتباط بمجموعة SH للترابيتيد والجلوتاثيون (GSH) فى بعض النباتات مثل الذرة أو الهوموجلوتاثــيون فــى فــول الصــويا . فى النباتات الحساسة يتوقف تخليق البروتين . الجلوتاثــيون والإنــزيمات المسئولة عن الارتباط مع التراى ببتيد سوف تناقش فيما بعد . العديد من النباتات خاصة الذرة لها تحمل لمبيد الحشائش للمستوى العالى من الجلوتاثيون ترانســفيريز . من الممكن معاملة البذور بما يطلق عليه المؤمنات Safeners التى تحفز النباتات لإنتاج حتى كثير من هذا الإنزيم ومن ثم تجعله آمن لاستخدام مبيدات الحشائش .

ofurace oxadixyl metalaxyl

acetochlor → (GSH) → inactive conjugate

الباب الخامس

باسيلليس ثورينجينسيز وتوكسيناتها

التنـــاول الحالى يعتمد على إصدارات البحاث Glare and Olcallghan (2000) Crickmore et al . (1998 , Schnepf et al. (1998) . الباسيلليس ثورينجنسيز (Bt) يســـتخدم الأن علـــى نطـــاق واسع بيولوجيا لإنتاج مادة لمكافحة الأفات . فى عام ١٩٩٥ وصلت المبيعات العالمية من Bt ٩٠ مليون دولار أمريكى تمثل ٢% من السوق العالمى للمبيدات الحشرية . فى عام ١٩٩٨ تم تسجيل ما يقرب من ٢٠٠ مبيد حشرى فى أمريكا. لقد أظهرت الدراسات عدم حدوث أية تأثيرات مرضية على الثدييات والطيور والبرمائيات والزواحف (مجلس المصادر الزراعية والطبيعية ، ٢٠٠٠) .

لقـــد وصـــفت Bt لأول مرة عام ١٩١١ عندما تم عزل الباسيلليس من فراشة دقيق البحـــر الأبـــيض المتوســـط Anagasta kuhnialla . البكتريا موجبة لجرام ذات شكل عصـــوى وتكـــون الجراثيم التى ترتبط عن قرب من باسيلليس سيريس B. cereus وهى البكتـــريا التى تسبب التهاب المعدة Gestroenteritis فى الإنسان و B.anthracis وهى بكتـــريا شـــديدة الخطـــورة يمكن أن تستخدم كمادة بيولوجية فى الحروب . العزل الأول لبكتـــريا Bt أجرى منذ أكثر من ١٠٠ سنة بواسطة عالم البيولوجي اليابانى S.Ishiwate حـــيث قـــام بعـــزل بكتريا مسبب لمرض فى ديدان الحرير ولكن ليس قبل ١٩٢٨ عندما أجـــرى محاولـــة من خلال مشروع بحثى استهدف استخدام Bt ضد الأفات خاصة ثاقبة الـــذرة Ostriria nubilalis . لقـــد لوحظ وجود الجسم الجرثومى الأولى Parasporal body فـــى خلايـــا Bt المتجـــرثمة لأول مرة فى بداية ١٩١٥ مع أن طبيعتها البروتينية وســـميتها علـــى ديدان الحرير لم تميز قبل ١٩٥٤ . كفاءة Bt كمبيد عرفت وتأكدت فى ١٩٢٠ وبحلـــول ١٩٩٢ تـــم جمع ما يزيد عن ٤٠ ألف عزلة على مستوى العالم . الأن يـــوجد ما يزيد عن ٦٠ ألف عزلة . فى الوقت الراهن تم عزل سلالات فعالة ضد أنواع عريضـــة مـــن الحشرات تشمل رتب حرشفية الأجنحة وثنائية الأجنحة وغمدية الأجنحة وغشـــائية الأجـــنحة ونصفية الأجنحة والبروتوزوا . النيماتودا والبروتوزوا حساسة كذلك لـــبعض الســـلالات . لقد تم تعريف أكثر من ١٧٠ جين تشفر على أنها توكسينات Bt . التوكسينات تقع فى واحد من هذه المجاميع :

- دلتا – اندوتوكسين أوتوكسينات الكراى Cry – toxins .
- اندوتوكسينات خلوية أصغر (Cyt – toxins) Cytosolic endotoxins .

- بيتا – اندوتوكسين .
- الهيموليسينات Hemolysins .
- انثيرو – توكسينات Enterotoxins .
- بروتينات خضرية إبادية (VIP's) .
- اكسو – إنزيمات Exoenzymes .

الجينات المسئولة عن البروتينات البللورية يطلق عليها جينات الكراى Cry genes ويطلق على التوكسين البللورى دلتا – اندوتوكسين δ – endotoxin أو الكراى توكسين Cry toxin . العديد من سلالات Bt ذات مقدرة على إنتاج عدد من التوكسينات الداخلية الخلوية الأصغر بالإضافة إلى الدلتا – إندوتوكسينات ولكن هذه تستقر أو تترسب فى الأجسام الضمنية Inclusion bodies داخل البللورات حيث تكون جزء كبير من البلورة. خلافاً لتوكسينات الكراى فإن التوكسينات الأخرى تلعب نشاط واسع غير متخصص وقد يكون لها سمية على الثدييات . هذه التوكسينات تتضمن البيتا – اندوتوكسينات ، الهيموليسينات و التوكسينات المعوية Enteroboxins .

البيتا – اكسوتوكسين يطلق عليها فى بعض الأحيان توكسين الذباب Fly toxin ولكنه يملك كفاءة واسعة وعريضة ضد الحشرات وهى ليست قاصرة على ثنائية الأجنحة. التوكسين ثابت ضد الحرارة ولا يتحطم بالتسخين ٧٠ٔم لمدة ١٥ دقيقة . بسبب سمية التوكسين على الفقاريات فإن معظم المستحضرات التجارية تستخدم تحت الأنواع أو العزلات التى لا تنتج البيتا – توكسين . لذلك فإن البيتا – توكسين قد ينشط كفاءة الدلتا – اندوتوكسين ضد الحشرات الطبيعية المقاومة . هذا التنشيط قد يتأتى من التأثير التثبيطى للبيتا – توكسين لتجديد خلايا المعى الأوسط التالفة بواسطة الدلتا – اندوتوكسين . لقد تم وصف عزلة من البيتا – توكسين سام للقواقع المائية . هذا التوكسين يفيد فى مكافحة ناقلات البلارسيا وغيرها من الأمراض التى تنقلها القواقع وكذلك مكافحة القواقع فى الزراعة .

الهيموليسينات Hemolysins التى تحلل كرات الدم الحمراء فى الفقاريات فى غاية الأهمية كعامل عنفوانية فى الممرضات البكتيرية للفقاريات . هذه التوكسينات توجد كذلك فى بعض سلالات Bt ويبدو أنها متماثلة للهيمولايسين الموجودة فى B.cereus . بعض عزلات Bt وجد أنها تقوم إنتاج نفس النوع من التوكسينات المعوية التى تحدث الإسهال كما فى باسيلليس سيريوس . Bt قد يكون لها تضمينات فى إحداث الالتهابات المعوية .

بكتـــريا Bt تنـــتج وتفـــرز عـــدد مـــن الإنـــزيمات مثل الكيتنيزيس والبروتيزيس والفوســـفوليبيزيس ذات الأهمية فى إحداث المرضية . تقوم هذه الإنزيمات بإحداث الخلل فى الغشاء حول الغذائى محدثا مقدرة للتوكسينات الحقيقية فى الوصول إلى الغشاء الطلائى للمعى .

حديـــثا تـــم عـــزل قسم جديد من التوكسينات التى تبيد الحشرات تسمى البروتينات الخضرية ضد الحشرات Vegetative من بكتريا Bt . تنتج هذه البروتينات خلال مرحلة الـــنمو الخضـــرى . البروتينات تختلف عن أنواع البروتينات الأخرى ولكن كيفية إحداثها للفعل ومكافحة الحشرات مازالت فى حاجة للدراسة .

١ – ميكانيكية إحداث الفعل فى الدلتا – اندوتوكسينات

كمـــا ذكـــر قبلاً فإن الدلتا – اندوتوكسين (الكراى بروتين) تجعل معظم البللورات المتميزة هى المكون الأساسى لإحداث إبادة الحشرات لبكتريا باسيلليس ثورينجينسيز . فى مـــرحلة التجـــرثم Sporulation فإن غالبية سلالات Bt تنتج تضمينات بللورية تحتوى المبـــيد دلـــتا – اندوتوكسين . البللورات تمثل ٢٠% أو أكثر من البروتين البكتيرى الكلى عـــند التجـــرثم وقد يحتوى واحد أو عديد من الاندوتوكسينات التى تختلف عن بعضها فى الفاعلـــية . العديـــد من جينات Bt توكسين وجينات بعض الاندوتوكسينات تشفر بواسطة DNA الكروموســـومية الخارجـــية والتـــى تقـــع فى الغالب على البلازميدات الكبيرة . (البلازمـــيد عبارة عن جزىء DNA دائرى يوجد غالباً فى الخلايا البكتيرية . تتضاعف هـــذه الجـــزئيات بشـــكل مستقل ويمكن أن تنتقل طبيعياً أو صناعياً للبكتريا الأخرى) . البلازمـــيد الـــواحد يحتوى على جينات لأكثر من نوع واحد من الاندوتوكسين . الكراى جينات يمكن أن تقع على الكروموسوم البكتيرى . حتى الجينات التى تشفر نفس البروتين قد تقع على كلا البلازميدات وعلى الكروموسوم . تتابعات الأحماض الأمينية للتوكسينات أصـــبحت الأن ســـهلة المعرفة والحصول عليها تجريبياً عما كان قبلاً ومن ثم فإن التقسيم والتسمية يمكن أن تعتمد على التشابه فى التتابع الذى يعكس التاريخية Phylogeny وليس النشاط البيولوجى .

يستخدم تتابع الأحماض الأمينية للتقسيم بداية بالفصائل العليا Super families مثل Cry 1 , Cry2 ...الخ . إذا كان التتابع أكثر تشابها يضاف الحرف Cry 1A , Cry 1B ... الـــخ . ويطلق على البروتينات الفردية Cry 1A1 , Cry 3 B3 ... الخ . التقسيمات القديمـــة ونظـــم النمذجة التى لا تعتمد على تتابع الحمض الأمينى مازالت مستخدمة حتى الأن .

الدلـــتا – توكســـينات وغيرها من توكسينات Bt تعمل كسموم معدية فقط . الحشرة الحساســـة يجـــب أن تأكل التوكسين وتذوب البللورات فى المعى الأوسط . هذه الذوبانية

تعـتمد فـى بعـض الأحـيان على الإنزيمات المشابهة للكيموتربسين . التوكسين الأولى Protoxin تهـاجم لاحقاً بالإنزيمات المحللة للبروتين التى توجد فى معى الحشرة والتى تحـوله إلى توكسين نشط فعال . من الموجودات المثيرة للاهتمام وغير المتوقعة تلك التى تتمـثل فى أن الحامض النووى " دنا DNA " يرتبط مع بلورة التوكسين ويبدو أنه يلعب دوراً فى عملية التحلل للبروتين .

التوكسين الفعال له وظيفتان أساسيتان هما المسئولية عن ارتباط المستقبل ونشاط قناة الأيـون على التوالى. التوكسين المنشط يرتبط بالمستقبلات والتى يبدو أنها تنتمى لأنواع مخـتلفة علـى الـزغبات الدقـيقة Microbilli للمعى الأوسط فى الحشرات الحساسة . التوكسـينات المخـتلفة ترتبط ببروتينات مختلفة للمستقبل والتى قد تكون إنزيم مثل أمينو ببتـيداز أو الكالـين فوسـفافيز أو بـروتين الغشاء المشابه للكادهيرين . (الكادهيرنيات Cadherins عـبارة عن بروتينات هامة فى الحفاظ على الخلايا مع بعضها بواسطة عن طـريق مسـك الخلـية – خلية التى تعادل بأيون الكالسيوم +Ca فى النسيج الخلوى) . التوكسينات ترسو على الخلايا الطلائية بطريق أن الغشاء يثقب بواسطة الثقوب أو القنوات حيث تمر الأيونات بحرية . هذا النموذج يقترح أن انعكاس الماء على امتداد الأيونات مما يؤدى إلى انتفاخ وتحلل النسيج الطلائى ويتحطم والحشرة تتعفن .

استهلاك الطعام المعامل بالاندوتوكسين أو النباتات المهندسة وراثياً التى تنتجها تؤدى إلـى إيقاف تغذية يرقات الأجنحة وشلل المعى الذى يؤخر أو يعيق أو يثبط مرور الطعام ويسمح للجراثيم بالإنبات . تعانى اليرقات من شلل عام وتموت . يرقات البعوض المعاملة ببكتريا باسيلليس إسرائيلنيزيس تتوقف عن التغذية خلال ساعة من المعاملة وتظهر خفض فـى النشـاط بعد ساعتان ويحدث شلل عام بعد ٦ ساعات . موت الخنافس قد تأخذ وقتاً أطول حتى يحدث .

هندسـة الكـراى بروتينات للحصول على مبيدات أفضل ممكناً . طفرة الكراى ٤٨ تـؤدى إلى زيادة ثلاث مرات فى السمية ضد البعوض وربما يحدث ذلك عن طريق إزالة الموقـع الحساس لعدم الثبات فى تحلل البروتين . فى الغالب فإن الارتباط الزائد للارتباط تسبب زيادة فى كفاءة أنواع الطفرات .

٢- التكنولوجيا الحيوية Biotechnology

جيـنات الـبللورات أدخلـت فـى أنواع أخرى من البكتريا مثل إشيريشيا كولاى ، الباسيللس سبتيليس ، باسيلليس ميجاتوريوم وبسيدوموناس فلوريسينس . لقد استخدم تخمر البسـيدوموناس المندمج لإنتاج مستحضرات المبيد الحيوى المائى المركز التى تتكون من تضـمينات الكـراى المكبسـلة فى الخلايا الميتة . الصور المهندسة وراثياً من بروتينات الكـراى أظهـرت كفـاءة أفضل أو إنتاجية أحسن وقد تجعلها أكثر جذباً وبديل عملى أو

إضافة لأية مبيدات تقليدية أخرى . لقد أدخل الجين كذلك فى البكتريا " كلا فيبكتريوم زيلى " التــى تعيش داخل النباتات . عندما تم عدوى الذرة بهذه البكتريا تم حماية المحصول من ثاقـبات الــذرة . لقد تم هندسة كائنات أخرى دقيقة داخل النباتات Endophytic (أنواع أزوسـبيريليوم ، ريــزوبيوم ... الخ) ولاكراى جينات الفعالة خصيصا لحشرات نصفية الأجنحة فى بكتريا أخرى بما فيها السيانوبكتريا .

٣- النباتات المهندسة وراثيا Engineered plants

لكــى نحصــل علــى إنتاج مناسب من التوكسينات فى النباتات يجب أن يتم تحوير الكــراى جين من Bt بشكل مكثف قبل أن تغرس فى جينوم النبات كما يستخدم فقط جزء الجين الذى يشفر للجزء الفعال من توكسين Bt . الكراى جينات كاملة الطول تعطى إنتاج توكســين غير فعال . الأصناف المختلفة من البطاطس والقطن والذرة والعديد من النباتات الأخــرى التى تحتوى على الكراى جينات المحورة متاحة الآن فى أسواق بعض الدول . لقــد بــدأ التســويق عام ١٩٩٦ وكانت مقترحات هذه النباتات مثيرة للحماس . بسبب أن التوكســينات تنــتج باســتمرار وتظــل ثابتة بعض الوقت فى النسيج النباتى وقد تستخدم المبيدات بشكل قليل أو لا تستخدم على الإطلاق . الحشرات النافعة لا يحدث لها ضرر . هــذا ولو أن العامة لاحظت أن رجالات البيئية لديهم شكوك عن جدوى هذه التكنولوجيا . تــوجد اعتقادات أساسية أن المناورات بهذه الجينات تلعب دور الرب God أو التدخل فى الانتخاب الطبيعى فى طريق لا أخلاقى وغير مقبول . هناك انتقادات خطيرة وثيقة الصلة بالرأى العقلانى مفاده وجود بعض التأثيرات الصحية والايكولوجية غير معروفة . فى هذا المقام لسنا فى موقف تفيد فيه هذه الآراء ويجيب على الأسئلة المثارة .

البيولوجى Biology

رجــال البيولوجــى يــريدون معرفة بعض النواحى حول العلاقة بين Bt والبكتريا الأخــرى والوظــيفة الطبيعية للتوكسينات وكذلك الحدوث الطبيعى لسلالات Bt . لقد تم عــزل العديــد من السلالات التى تعيش فى مدى واسع من البيئات مثل التربة وكمبوست عــيش الغــراب والمواد المخزنة . Bt قد توجد فى العينات من رمال الشواطىء وسهول القطــب الشمالى وقد تستطيع التضاعف فى جثث الحشرات والحيوانات الأخرى . النشاط الابادى ضد الحشرات لا يرتبط بأصل العزلة والعديد منها لا تكون سامة للحشرات . Bt ينظــر إليها على أنها ميكروب محدود فى التربة ولكنه شائع فى الخضرة . جراثيم Bt قد تظــل حــية ونشطة لسنوات فى التربة أو بيئة التربة . جراثيم البكتريا النشطة توجد على المجمــوع الخضرى لمختلف النباتات متساقطة الأوراق وأشجار الصنوبر حيث تمثل Bt من ٣٠ – ١٠٠% . الجراثيم الحية الفعالة توجد بشيوع على النجيل والحشائش . الوظيفة

الطبيعـــية للتوكسينات قد ترتبط بهذه البيئات . إذا قامت الحشرات بزيارة سطوح النباتات تحدث لها عدوى وقد تقتل بواسطة التوكسينات وتحقق مصدر غذائى ممتاز للبكتريا .

كمــا ذكــر قــبلا فــإن Bt تصنع مجموعة معا مع الباسيلليس أنثراسيز وباسيلليس ســيريوس Bt و B.cereus مــرتبطان عــن قرب من الناحيتين السيرولوجية وبواسطة مخــتلف الطــرق التى تستخدم تتابعات الحمض النووى "دنا DNA " والذى قد ينظر إليه كــنوع واحــد . التوكســين الأكثــر إضــافة للباســيلليس أنثراسيس يختلف عن الدلتا – اندوتوكسين لبكتريا Bt – توكسين الباسيلليس أنثراسيس ينتج ثلاثة عوامل – عامل القتل ، انتيجــين الحمايــة ، عامل الاستسقاء Edema Factor التى تشفر بواسطة ثلاثة جينات مختلفة . الأنيتجين الواقى يتميز ويرتبط بعض المستقبلات على غشاء الخلية حيث يكونوا ثقــب . عامــل القتل وعامل الاستسقاء ترتبط بأنيتجين الحماية وتؤخذ فى الخلايا بواسطة عملــية تسمى التكيس الخلوى الداخلى Endocytosis . بعد الامتصاص فإن عامل القتل يعمل مثل البروتييز والتى تجزىء الإنزيم الخاص والهام إلى إشارات داخلية فى الخلية (Nitogen – activated اختصــار MAP kinase ., or MA pkkI , MAPtk2) protein kinase الــذى وصــف فــى كــتاب Albert et al , 2002 وكتب البيولوجى الأخــرى . عامل الاستسقاء يعمل كذلك كإنزيم (أدينيليت سيكلينر) الذى يثبط الاستجابة المناعــية . توكسينات الجمرة Anthrax تختلف عن الدلتا – اندوتوكسين لبكتريا Bt ولو أن عمل الثقوب من الميكانيكات المرتبطة .

المنتجات التجارية

أول منــتج تجــارى ظهر عام ١٩٣٨ كى يستخدم ضد يرقات حرشفية الأجنحة هو مركب سبورين Sporeine الذى تم إنتاجه بواسطة شركات عديدة . من الأسماء الأخرى للمنتجات القديمة ديبيل مسحوق قابل للبلل wp وديبيل سائل مركز Lc الذى استخدم للرش الجــوى بالحجم القليل . المبيدات الميكروبية التى تعتمد على Bt كانت من أكثر المبيدات الحــيوية نجاحــا . النمو السريع للمبيدات المثبتةعلى Bt حدث للاحلال محل الكيميائيات التى أوقفت أو للاستخدام فى المناطق البيئية الحساسة وفى أسواق المستهلكين والمصدرين التــى عندهم اهتمام كبير بمخلفات المبيدات فى الطعام وفى مناطق إنتاج الغذاء بالزراعة العضــوية . المبيعات الجارية حوالى ١٤٠ مليون دولار أمريكى على الأقل . الآن تعتمد المنتجات التجارية على سلالات مختلفة من أكثر من ٢٦ تحت نوع مختلف .

الســلالات العديدة لتحت النوع Bt kurstati أو سلالات Bt kurstaki ذات الكراى جيــنات المخــتلفة مــن Bt kumatoensis , Bt aizowai , Bt morrisoni K تســوق للاســتخدام ضــد يرقات حرشفية الأجنحة أو فى بعض الحالات ضد خنافس الكلورادو .

الآن تباع Bt تحت ٣٠ اسم تجارى . التجهيزات مع Bt tenebrionis تستخدم ضد خنفساء الكلورادو و Bt japsrunsis قد تستخدم ضد الخنافس التى تسكن التربة فى المسطحات الخضراء ونباتات الزينة . من الأمور المثيرة أن Bt israelensis تستخدم بالرش الجوى ضد البعوض ويرقات الذباب الأسود . يباع هذا المستحضر كذلك تحت أسماء تجارية مختلفة .

مستحضرات الدلتا – اندوتوكسين المختلفة Cry 1 A(c) , Cry 1 c , or Cry 3A سوقت كذلك . يتم إنتاج التوكسينات بواسطة بكتريا بسيدوموناس فلوريسنس المهندسة وراثياً وتجهز على صورة كبسولات دقيقة أو مستحضرات محببة . تستخدم هذه المستحضرات ضد حشرات حرشفية الأجنة وديدان الأرض وخنافس الكلورادو وثاقبات الذرة .

مازالت السلطات القومية فى بعض الدول مترددة فى قبول مستحضرات Bt بسبب التشابه بين باسيلليس ثورينجينسيز ، الأنواع الممرضة من B. cereus , B. anthracis . هذا مع أن التوكسيكولوجيا البيئية والسمية على الإنسان لا ترتبط بالـ Bt نفسها أو توكسيناتها . نصف فترة الحياة فى الأرض قصيرة وتتحطم بواسطة ضوء الشمس . الأسئلة حول التتابعات الايكولوجية الممكنة للنباتات Bt مازالت غير واضحة حيث الإجابات نفسها مازالت محل جدل .

التأثيرات غير القاتلة : Sublethal effects

التأثير على الكائنات غير المستهدفة عادة يؤخذ من وجهة نظر الوفيات ومع ذلك فإن التأثيرات غير القاتلة والتى يصعب الكشف عنها بسهولة كما فى حالة الموت تحدث بالتأكيد . لقد ظهرت تقارير عديدة للتأثيرات غير المميتة لمستحضرات بكتريا Bt . هناك تأثير الباسيلليس كورستاكى على حشرات حرشفية الأجنحة بما فيها تأخير النمو والتطور ونقص فى وزن اليرقات والعذارى وحجمها وخفض فى التعذر وخروج الحشرات الكاملة وكذلك النقص العرضى فى الكفاءة التناسلية للحشرات الكاملة . لقد أتضح أن الجرعات غير القاتلة للباسيلليس جاليرى عندما تؤكل بواسطة يرقات الدودة القارضة إلى تأخير تطور العذارى وخفض إنتاج البيض وخفض النسبة المئوية لخروج الفراشات وخصوبة البيض وطول فترة حياة الحشرة الكاملة وخفض وزن العذارى وإحداث تشوه فى العذارى والحشرات الكاملة . قد تمتد التأثيرات خلال الجيل الثانى وقد يزداد طول فترة الجيل . السلوك الغذائى فى بعض الحشرات قد تأثر من جراء التعرض لكميات غير قاتلة من Bt .

الحدوث الطبيعى ودور الباسيلليس فى البيئة

الباسيلس ثورينجينسيز تحدث طبيعيا وبشكل كلى فى البيئة فهى تعتبر من المكونات الشـــائعة للكائنات الدقيقة فى التربة وقد تم عزلها من معظم أوساط المعيشة . لقد تم عزل Bt من عدد من الحشرات ولم تشير أية تقارير لكونها تسبب أمراض وبائية Epizootics خـــارج المـــزارع الحشــــرية فـــى المعمل . دور بكتريا Bt فى الطبيعة ليس واضح وقد وضعت العديد من الفرضيات . Bt قد تكون ممرض حشرى طبيعى ولو أنه من النادر أن يحـــدث لــــه تدوير فى المجاميع الحشرية مما يجعل منه ممرض انتقالى نسبياً . كذلك فإن العديـــد مـــن عزلات Bt ليست سامة لأى من المكونات المعروفة فى مجموع الحشرة من موقع العزل . قد تكون بكتريا تربة طبيعية دون ارتباط مع العينات الأبادية ضد الحشرات ولو أن Bt تنمو وتتنافس بشكل فقير نسبياً . من أحد النظريات عن الدور الطبيعى لبكتريا Bt أن هذه البكتريا ذات ارتباط متبادل المنفعة أو تبادلى مع النباتات كى تقدم الحماية ضد آكلات النباتات .

الحدوث الطبيعى فى البيئة

مـــن الناحية التاريخية تم عزل Bt من البيئات المرتبطة بالمجاميع الحشرية و / أو المادة النباتية . مثال ذلك أن Bt اكتشف فى البداية فى مزارع دودة الحرير وتم الحصول علـــى عـــزلات كثيرة من مختلف أماكن تربية الحشرات وبيئات المواد المخزونة وأماكن تجهيـــز الحبوب (Ohba ، ١٩٦٦ ، Bernhard وآخرون ، ١٩٩٧ ، Kim وآخرون ، ١٩٩٨ – ١) . حديثاً تم إجراء دراسات حصر واستكشافات عديدة حيث تم عزل Bt من مـــدى واسع من أماكن المعيشة فى العديد من الدول المختلفة . لقد وجد أن النسبة الكبرى ٤٥% مـــن مجموع ٥٣,٣ عزلة جاءت من المواد المخزونة بينما نشأ ٢٥% من التربة . المواد التى وجدت غنية فى العزلات النشطة ضد الحشرات كانت من المادة العضوية من عيش الغراب والمواد المخزونة . الفاعلية ضد حشرات حرشفية ونصفية وغمدية الأجنحة لا تـــرتبط بالأصـــل والمصـــــدر ممـــا يوضح التوزيع الكامل النسبى للنشاط الأبادى ضد الحشـــرات والبكتريا Bt بوجه عام . لقد وجد أن نسبة عالية من العزلات غير نشطة ضد كل الحشرات كما وجد فى دراسات حصر أخرى (مارتن وترافوز ، ١٩٨٩) . أوضحت دراســـات الحصر الكبيرة أن Bt لها حدود دنيا من متطلبات النمو لأنها شاملة فى التربة وتعـــيش فى أماكن أخرى وقد وجدت عندها مقدرة للنمو الخضرى فى التربة المعقمة فى وجـــود المواد المغذية ولو أن معظم الدراسات لم تشير إلى نمو وتضاعف فى التربة غير المعقمة .

الوجود فى التربة

بالرغم من أن هذه البكتريا تم الحصول عليها من الحشرات فإن دراسات الحصر الحديثة أوضحت أن Bt تتوزع فى التربة بشكل متفرق ولكن بشكل متكرر كما أنها تتوزع بشكل عريض واسع على المستوى المحلي والعائلي . لقد قام كثير من العلماء بتحليل عينات تربة تم جمعها من كل أنحاء العالم وأتضح أنها توجد فى كل مكان ويمكن جمعها من على الشواطىء والصحارى وسهل التندرا فى القطب الشمالى . وجود Bt لا يرتبط بالحشرات حيث وجد أن بعض البيئات الخالية من الحشرات تحتوى على مستويات عالية من هذه البكتريا . على نفس المنوال قام ديلوكا وآخرون ، (١٩٨١) بعزل Bt من أراضى عديدة تبعد كثيراً عن تجمعات حشرات حرشفية الأجنحة فى كل مربى أو مناطق تخزين الحبوب فى أمريكا . فى نيوزيلندا وجد شيلكوت وويجلى ، (١٩٩٣) أنه بين ٦٠ – ١٠٠% من عينات الأراضى المجموعة تحتوى على Bt بدرجة تعتمد على المصدر .

الوجود فى المجموع الخضرى للنباتات Phylloplane

لقد ركزت القليل من الدراسات على الحدوث الطبيعي للباسيلليس في المجموع الخضرى للنباتات . لقد قام Smith and Couche وآخرون (١٩٩١) بحصر المجموع الخضرى لأشجار الصنوبر ومتساقطة الأوراق ووجد أن عزلات Bt تمثل ٣٠ – ١٠٠% من مكونات الجراثيم التى توجد على أسطح الأوراق . لقد قام Ohba (١٩٩٦) بعزل Bt من أوراق شجر التوت بينما قام Damgaard وآخرون (١٩٩٧ –١) بعزل Bt من أوراق الكرنب . لقد وجد جميع البحاث مدى من العزلات لها نشاط أبادى ضد الحشرات من رتب حرشفية ونصفية وغمدية الأجنحة وقد اقترح أن Bt تمثل جزء من الأحياء الدقيقة لمعظم النباتات . حديثاً أتضح أن عزلات Bt توجد طبيعيا فى المجموع الخضرى لأوراق النجيل فى المراعى .

الوجود الطبيعى لممرضات الحشرات

لقد وجد أن Bt نادراً ما تسبب إصابات وبائية طبيعية فى مجموع الحشرات . لقد أشار Vankova & Purini (١٩٧٩) إلى الوباء الطبيعى الذى حدث فى حشرات الحبوب المخزونة إيفسيتيا بأنواعها فى يوغوسلافيا بسبب Bt بالرغم من أن هذه البكتريا لم تستخدم فى هذه المناطق على الإطلاق . لقد قام الباحثان بعزل ١٨ سلالة بما فيها B. circus وسلالات أخرى تنتمى إلى الأنواع السيرولوجية كورستاكى وموريسونى وثورنيجنسيز ولم ترد بيانات تفيد بوجود حشرات مصابة . فى الهند أشار راجاجوبال (١٩٨٨) أن ٥,٦ – ٢٦,٤% من يرقات أيرو أريماموديكالات التابعة لحرشفية الأجنحة التى تقوم بنخر وعمل أنفاق فى أوراق الفول السودانى مصابة بالـ Bt الوبائية . كانت الإصابة تنتشر بشكل أكبر فى المزارع المزدحمة للحشرات كما هو الحال مع ديدان

الحريـــر . لقد وجد برجز وهارست (١٩٧٧) أن ثلثى مجموع حشرات حرشفية الأجنحة فـــى المنـــتجات المخـــزونة تصاب بالـــ Bt عند مستوى منخفض . فى ٢٠/٣٨ عينات اليـــرقات التى جمعت ووضعت تحت نظام حجر دقيق فى المعمل لم تصبح العدوى بالـــ Bt ظاهرة حتى نمو الجيل الثانى أو الثالث تحت ظروف زحام شديد فى المزرعة المعملية . على غير المألوف فإن اليرقات التى ماتت خلال الوباء وجدت محتلة تماماً بمستعمرات Bt بعـــد المـــوت وكانت تحتوى على جراثيم وبللورات . هذه اليرقات كانت تحتوى على عديـــد من الجراثيم ١٠ لكل جثة Cadaver . لقد أتضح أن هذه الجثث كانت بيئة ممتازة للبكتريا Bt .

بالـــرغم من أن الوباء الذى يحدث بواسطة Bt نادر الحدوث إلا أنه يوجد العديد من التقاريـــر التـــى تشير إلى العزل من الحشرات فى بعض الحالات تم عزل Bt كواحد من أنواع عديدة من البكتريا التى وجدت على الجثث مع عدم وجود ما يدل على ما إذا كانت سامة للعائل . مثال ذلك قام باتيزى وبنزونى (١٩٨٨) بعزل عدد من البكتريا بما فيها Bt مـــن نحل العسل المصاب بالأكاروس . لقد تم الحصول على عزلات سليمة من الحشرات الميتة بدرجة تفوق البيئات الأخرى .

التدوير فى مجموع العائل Recycling in the host population

معظم الممرضات الحشرية تقتل العائل وتتضاعف فى الجثث ثم تنتقل لعوائل أخرى لتكـــرار الدورة . هذا بالرغم من أن Bt فقير فى إحداث العدوى ومن النادر أن يحدث له تدويـــر . بينما الخلايا الخضرية والجراثيم تنتج فى الجثث فإنه من النادر الإشارة إلى أن Bt تســـبب وباء طبيعى . كيفية إحداث الفعل التى تعتمد كثيراً على التوكسين السام وليس العـــدوى قد ترجع إلى بعض التدوير . جراثيم Bt يمكن أن تبقى حية لسنوات طويلة فى التـــربة . وفى الغالب يمكن أن تعزل من جثث الحشرات الميتة . لذلك فإن إعادة العدوى فـــى الحقـــل بعـــد التطبـــيق غير متوقعة ومن ثم يجب الرش السنوى بسبب نقص ثبات التوكسين .

دور بكتريا الباسيلليس فى البيئة

يـــوجد العديد من النظريات عن الملائمة الايكولوجية بواسطة البكتريا . على عكس معظم الميكروبات الممرضة للحشرات فإن Bt عادة يحدث لها تدوير فقير ونادراً ما تسبب وبائيات طبيعية فى الحشرات مما يؤدى إلى الاستنتاج بأن Bt بالضرورة كائن دقيق مولده الأرض يملـــك نشـــاط أبادى على الحشرات (مارتن وترافرز ، ١٩٨٩) . حقيقة أن Bt يشيع وجودها فى البيئة مستقلة عن الحشرات تعضد هذه الرؤية . لقد اقترح Meadows (١٩٩٣) أربعة تفسيرات ممكنة لوجود Bt فى التربة :

١- Bt نـــادرا مـــا تنمو فى التربة ولكنها تجد طريقها إليها وتستقر فيها بواسطة الحشرات .

٢- Bt قـــد تكون غير فعالة على الحشرات المدفونة فى التربة (هذا غير واضح حتى الأن) .

٣- Bt قد تنمو فى التربة عندما تكون المواد المغذية متوفرة .

٤- التوافق مع B.cereus فى المقابل اقترح سميث وكوخ (١٩٩١) أن Bt عبارة عن مكون طبيعى لأحياء المجموع الخضرى حيث يعيش فى صورة تكافل أو تـــبادل مع النباتات بما يقدم الحماية ضد آكلات العشب . لقد تأكد هذا الحدس من انتقال Bt فى الغلاف الجوى كما ثبت من وجودها فى العينات التى أخذت من العمق فى أوانى ثلجية قبل إجراء عمليات مكافحة الآفات .

الإنتاج وتجهيز المستحضرات Production and formulation

منـــتجات Bt عادة تحتوى على مخلوط من الجراثيم وبلورات الأندوتوكسين والخلايا الخضــــرية وكناسة الخلايا وبعض المواد المتخلفة من التخمر بالإضافة لعدد من مكونات المستحضــــر التــــى تضـــاف بغرض زيادة كفاءة المستحضر على الانتشار على الأوراق والثـــبات وطول فترة الثبات فى التخزين أو سهولة التطبيق . لقد ظهر ما يزيد عن ١٠٠ ســـم فـــى المراجع منذ ظهور المستحضر التجارى الأول عام ١٩٣٨ . غالبية المنتجات كانـــت مبنـــية علـــى الأصـــناف الســـيرولوجية لبكتـــريا Bt كورستاكى ، ثورينجينسيز واسرائيلينيســـيز وفيـــزاواى . مكونات أى منتج Bt يحتاج لتقييم منفرد للحكم على الأمان البيئى لأن هذه المكونات من الخصائص المميزة للمستحضرات ذات الحساسية . من غير المســـتحب أن مكونات المستحضر تختلف عما هو منشور فى التجارب وقد نشرت القليل مـــن المشـــاكل عن هذه المكونات . وكالة حماية البيئة الأمريكية USEPA وغيرها من الهيـــئات التشريعية المماثلة فى الدول الأخرى أعلنت عن عدد من مستحضرات Bt حالة بحالة ولو أن ما نشر عن الأمان قليل .

الإنتاج Production

المادة الفعالة لكل منتج Bt بوجه عام يصنع باستخدام عملية تخمر قياسية كما وصف بواســـطة بيرجى وجون ، (١٩٩٨) . خلال التخمر وفى البداية تتضاعف Bt فى المرحلة الخضــــرية . عندما تصبح المادة الغذائية حرجة أى تقل بشكل حرج تبدأ Bt فى التجرثم وبعـــد ذلـــك تتحلل الخلايا لتحرير الجراثيم والبروتينات البللورية التى تنتج خلال مرحلة التجـــرثم . بعد ذلك يتم تركيز المادة حتى الجفاف أو تخلط مع المواد الخاملة فى صورة سائلة ثم تعبأ . لقد أثارت وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA وغيرها من الوكالات حول

العــالم القلق والمخاوف والاهتمام حول احتمالية إنتاج توكسينات خارجية للباسيلليس غير مرغوبة لأن تخليقها يبدو أنه يعتمد على نواحى لا يمكن التنبؤ بها فى عملية التخمر سواء بالنسبة لتركيب وسط التخمر أو ظروف النمو المستخدمة فى الإنتاج . لقد أوضح Mohd salleh وآخرون (١٩٨٠) أن أنشطة التوكسينات الخارجية من ثلاثة أصناف Bt تنمو فى ســتة أوساط تخمر مختلفة تختلف من وسط لوسط كما أنه توجد نباتات فيما بينها حتى لو نمت على نفس البيئة .

التوكســينات قــد تكون توكسينات محفزة Inducible مع تخليق يعتمد على وجود بعض الكيميائيات . كما أنها قد تكون نواتج تمثيل سامة أو تتطلب وجود بعض الكيميائيات كى تتم عملية التخليق أو أن تخليقها معتمد على معايير النمو الطبيعية مثل درجة الحرارة لذلك فإن اختبار قطعة من الإنتاج وكل إنتاج يتطلب الإجراء بدقة وحرص للكشف عن هذه التوكســينات ومــدى تلوثها بالبكتريا المرضية للثدييات إذا أخذ فى الاعتبار الأمان البيئى لمكونات المستحضرات والنواتج النهائية فإن الرجوع إلى النظم وأحكام EPA فى أمريكا يكــون مفــيداً للغاية جزئياً بسبب أن العديد من التقييمات متاحة للعامة كما أن العديد من الــدول مــزجت نظم التقويم الخاصة بها فى ظل الاسترشاد بدلائل EPA و / أو تمرير البــيانات المقبولة بواسطة EPA . مثال ذلك أن EPA يعتقد أنها تعمل على تقليل الخطر الــذى قد ينجم من وجود التوكسنيات الخارجية فى المنتج النهائى خلال الإنتاج عن طريق وضــع طلــبات جديدة فى نظام التسجيل (EPA , March ، ١٩٩٨) . الشركات التى ترغب فى تسجيل منتجاتها يجب أن تتوخى وتتبع العمليات القياسية فى التصنيع بما يكفى لمــنع إنتاج الكميات الكبيرة من التوكسينات الخارجية . آمان المنتجات يجب أن يتأكد من خــلال إجراء اختبارات على قطفات الإنتاج باستخدام الطرق الموضوعة مثل الحقن تحت الجلدى لواحد مليون جرثومة على الأقل فى كل فأر من خمسة واختبار السمية على يرقات النــبات أو الكشف عن البيتا – اكسوتوكسين بجهاز HPLC (EPA ، ١٩٩٨ ، ص ٣٨ – ٣٩) .

هــناك مقــدرة للســلالات Bt لإنتاج البيتا – اكسوتوكسين خلال النمو المتتابع فى المستحضــرات النهائية بالرغم من عدم الكشف عنها فى قطفات الإنتاج . ليكن معلوماً أن السلالة ذات المقدرة على إنتاج البيتا – اكسوتوكسين يجب أن تكون محتوية على الجينات التــى تشــفر الاكسوتوكســين . إذا كانــت السلالة المستخدمة قادرة على إنتاج البيتا – أكسوتوكسين فإن الوكالة EPA تطلب من المنتج التأكد من عدم وجود توكسين فى المادة الفعالــة . بالإضــافة إلــى ذلك فإن المنتج يجب ألا يوضع فى وسط يشمل نواتج نهائية كمستحضــرات تســمح بالإنــبات و / أو النمو فى اى وقت قبل التطبيق . المنتج النهائى يجــرى عليه اختبارات للكشف عن الأكسوتوكسينات من خلال التقييم الحيوى ضد الدافينا مع استخدام أقصى جرعة ضارة ولو أن طرق أخرى تم تطويرها .

الأمان البيئى لمكونات مستحضرات Bt

مكونات المستحضرات

منتجات Bt تحتوى على نسبة مئوية كبيرة من البكتريا ووسط التخمر كما أن المواد الإضافية تستخدم فى الغالب لتحسين ثبات المستحضر وتحقيق الصفات المطلوبة مثل الانسيابية فى الماء Flowability . مستحضرات المبيدات تحتوى على أسرار ولكن للحصول على الموافقة بالتسجيل يجب أن تقدم هذه الأسرار للسلطات المعنية بالتشريع . حيث انه توجد اختلافات بين مستحضرات Bt فإن أمان مركب أو مستحضر ما لا تنعكس على أمان الآخرين . العديد من الشركات تستخدم المواد الفعالة التى تظهر فى قائمة معروفة فى أمريكا والتى عرفت بأنها آمنة بوجه عام Generally recognizel as safe (GRAS) . لقد تم توصيف الأمان لهذه المواد الفعالة بواسطة هيئة الغذاء والدواء FDA وعرفت بأنها آمنة عندما تستخدم كمواد إضافية مباشرة للغذاء والتى تسمح للشركات بتجنب السمية الزائدة وإجراء الاختبارات الخاصة على المستحضرات النهائية . اختبارات السمية على المادة الفعالة التى لم تجهز مستحضراتها مازالت مطلوبة .

مكونات المواد الإضافية والمستحضرات النهائية يمكن أن تؤخذ فى الاعتبار عند مراحل متعددة خلال العملية ولأسباب متعددة . لقد عدد بيرجيز رجونز (١٩٩٨) عدد من المواد الإضافية التى تستخدم من Bt بما فيها المواد الناشرة والحاميات من الجفاف مثل الصمغ العربى واللاكتوز . إضافة أيونات الكالسيوم Ca^{+2} استخدمت لترسيب البيتا – اكسوتوكسينات . بعد التخمر يمكن استخدام المواد الإضافية فى المنتجات لتحسين التخزين والثبات وكفاءة الانتشار والتطبيق . لقد استخدمت مستحضرات مختلفة من Bt على الحشرات المستهدفة فى أماكن المعيشة المختلفة أو حيث يكون للأنواع المستهدفة عادات تغذية مختلفة . مثال ذلك المحببات والكبسولات والمستحضرات السائلة التى تعتمد على تحت الأنواع مثل Bt كورستاكى واسرائيلينيسيز . لقد تم تطوير مستحضرات خاصة للتطبيق فى الماء . مثال ذلك عندما تكون يرقات البعوض المستهدفة تتغذى فى الأعماق وكذلك على أسطح الماء أو تتغذى على طول عمود الماء .

لقد تم تجهيز مستحضر Bt كمساحيق جافة مع بودرة التلك (مادة حاملة) ومسحوق السليكا (مادة إنسانية) ومحببات الصلصال مع مواد لاصقة ومحببات قابلة للانتشار فى الماء (نشا الذرة أو الجينية أو سوائل فى أساس الجيل) . بالنسبة للرش تضاف الزيت والمواد التى تضيف سمك . حوالى نصف منتجات Bt الموجودة حالياً عبارة عن مستحلبات زيت فى الماء (بيرجز وجونز ، ١٩٩٨) . من الناحية التقليدية تشمل مركزات Bt القابلة للانسياب فى الماء مواد التخمر الصلبة (مع جراثيم وبللورات Bt) . والمواد الناشرة ومواد التعلق (مثل الصمغ) والمواد التى توقف النمو الخضرى

للفطـــريات بشكل مؤقت Fungistatic والمواد التى توقف نمو البكتريا Bacteriostati والمـــاء بينما المركزات القابلة للانسياب ذات الأساس الزيتى تحتوى على المسحوق النقى والمادة الحاملة (زيت) ومادة التعلق (تيتونيت) ومادة منشطة (كربونات البرونيلين) .

لقــد استخدمت المواد الإضافية للمستحضرات لتحسين كفاءة منتجات Bt بالنظر إلى تغطـية المـــادة المرشوشة لسطوح الأوراق النباتية ومقاومة المطر المنهمر . المواد ذات الجـذب السطحى Surfactants تحسن من التغطية على الأوراق الكارهة للماء وتسهيل خلط الجراثيم المقاومة أو الكارهة للماء وبللورات التوكسين فى الماء وتكوين مستحلب بين الــزيت والماء عن طريق تقليل الجذب بين السطحى . لقد وجد ستفين وآخرون (١٩٩٤) أن سيلويت – أل – ٧٧ ، المادة الجاذبة سطحياً للسليكون العضوى تزيد من كفاءة Bt فى حمايــة الحاصـــلات البســتانية . المـــواد اللاصقة تحسن من الثبات ضد المطر حيث أن التوكســينات والجراثيم تغسل من على الأوراق مما يقلل من نقص الثبات . كذلك تضاف المواد التى تحجب أشعة الشمس Sunscreens فى مستحضرات Bt لأن التعرض للأشعة فوق البنفسجية ULV يقلل من الثبات . التأثيرات الضارة لبعض مضافات المستحضرات ذات اهتمام كبير . مثال ذلك أن المواد السطحية غير الأيونية المسماة اجزال ، كليتويت ، DX تـــاب فـــى المحلول المائى عند مستوى ١٠ جزء فى المليون تؤثر على إنبات بذور ونمـــو الســـورجم (Horowitz ، ١٩٧٧) . يفضـــل استخدام زيوت الخضر بدلاً من الزيوت المعدنية لأنها أقل إحداثاً للضرر على النباتات (بيرجز وجونز ، ١٩٩٨) .

لقــد اختبـــرت كفـــاءة منشطات التغذية خلطاً فى التنك مع منتجات Bt لزيادة تناول التوكســينات والجـــراثيم . لقد استخدم المولاس والسكريات والذرة ونخالة القمح وبعض منشــطات الــتغذية المـــتاحة (كوكس ، فيسيت ، جاستو ، أنتيبك) فارار وريدجواى – ١٩٩٥ – أ) . لقـــد وجـــد أن باتى وكارنز ، (١٩٧٤) أن الديبيل كان أكثر فعالية ضد ديدان اللوز الأمريكية عند إضافة لطعـــوم منشطـــة التغذيـــة . لقد قـــام سلامة وآخرون (١٩٨٥) بفحـــص كفاءة منشطات التغذية مع Bt. Entomocidus ضد دودة ورق القطن باستخدام مستخلصات من بعض النباتات (مولاس – دقيق فول صويا – دقيق بذرة القطن – سكروز) . لقد وجد أن العديد من المركبات مثل المولاس والسكروز زادت من فاعلية Bt من جراء زيادة تناول التوكسينات . لقد وجد أن كثير من المواد تنشط Bt . لقد سجل بيرجز وجونز ١٩٩٨ الأحماض الأمينية والمواد الجاذبة السطحية والأملاح غير العضوية والأحمـــاض العضـــوية وأملاحها والمركبات الفينولية ومثبطات البروتييز والمواد المذيبة للبـــروتينات وحامض الأسكوربيك والكافيين وديمثيل سلفوكسيد وداى سيكلاميد وحامض ديبيكولينيـــك وبـــروتين انهاتســـين من فيروس جرانيولوزيس والنيمازال – تى ، حامض الساليســـلليك ، حـــامض أمينوساليســـلليك ، وحامض سوربيك . درجة التأثير التنشيطى

وصلت ١ × ٥ مرات زيادة فى الفاعلية ولكنها وصلت ٤٠ مرة فى بعض الحالات . لقد ظهر كذلك أن المبيدات الكيميائية تزيد من فاعلية Bt .

الأمان البيئى

التأثير البيئى لمكونات مستحضرات Bt يصعب تقييمه لحد كبير بسبب طبيعة المكونات ونقص المنشور عن الفعل المستقل لكل من هذه المكونات كما ذكر قبلاً . لقد فصلت العديد من الدراسات بين سمية مكونات المستحضر عن سمينة توكسينات Bt والجراثيم . فى نيوزيلندا أصبح هذا الوضع محل تناول عندما اقترح استخدام Bt كورستاكى (ديبيل) فى حملة استئصال الوباء الناجم عن أورجيا تيللينا في أماكن سكنى الحضر . لقد شملت الحملة الرش المكثف فوق مدن نيوزيلندا بالطائرات حيث أخذ فى الاعتبار مكونات المستحضرات بشكل ضرورى . لقد كان المنتج رافضاً لاستخدام مكونات مستحضرات حساسة بشكل تجارى . لقد خلص الجميع إلى أنه كلما اقتربت المستحضرات من عامة الناس كلما زادت الحاجة لتحقيق وضمان الأمان . لغرض التسجيل كانت تعلن مكونات المستحضر بشكل سرى للغاية فى ظل اتفاقية مكتوبة كما يجب تقديم كل البيانات الخاصة بالأمان .

لقد أشارت بعض التقارير أن السمية على النحل والفئران كانت ترجع جزئيا إلى المواد الحاملة في المستحضرات الأولية (Forsberg وآخرون ، ١٩٧٦) . ولو أن التقارير أشارت إلى أن البيتا – توكسينات توجد فى المستحضرات ولم يكن من الممكن فصل تأثيراتها . لقد أشارت العديد من الدراسات إلى أمان مكونات المستحضرات لمركب الدايبيل . لقد قام Haverty ، (١٩٨٢) بدراسة سمية المادة الحاملة للدايبيل 4L ضد المفترسات والطفيليات دايبيل ٤ – ال معلق قابل للاستحلاب غير مائى للباسيللس كورستاكى وكان هناك اهتمام حول سمية الزيت بعد التغيير من استخدام المستحضرات المائية إلى تلك التى تبنى على الزيت . الموت الذى يتسبب من الحامل لا يزيد عن ١ ، ٢ % على أى من أنواع غير المستهدفة عند معدل ٤ ، ٩ لتر / هكتار . عندما استخدم بمعدل ٧ ، ١٨ لتر / هكتار كانت نسبة موت المفترسات الكاملة كريزوباكارينا ، هيبوديميا كونفرجينيز أعلى من المقارنة ولكن ذلك لم يحدث مع الطفيل أفيتيس ميلينس ، لم يزداد الموت عن ٤ ، ١٣% لأى نوع . فى دراسة أخرى وجد هولمز (١٩٩٥) أنه عندما كانت Bt كورستاكى غير المجهزة والديبيل المائى بدون تأثير على الكولومبولا وانفولسوميا كانديدا كانت مستحضرات الدايبيل الزيتية ذات تأثيرات سالبة . لقد أدى ذلك إلى الاقتراح بأنه توجد سمية مباشرة أو غير مباشرة لمكونات المستحضر . على نفس المنوال وجد أديسون وهولمز ، (١٩٩٦) أن ١٠٠ ضعف فى التركيز البيئى للدايبيل ٨

إلى قليل من بقاء ونمو وإنتاج شرانق دودة الأرض فى الغابات ولم يحدث هذا التأثير من الباسيلليس كورستاكى أو الديبيل المائى 8 AF .

المنتجات Products

منـتجات Bt تمـثل ٩٠% أو ما يزيد من المبيدات الحيوية التى تباع على مستوى العـالم فـى الـوقت الـراهن (سواندر ، ١٩٩٤) . العديد من المنتجات (مثل ديبيل وثوريسيد وبيوبيت) تبنى على Bt كورستاكى HD-1 وهى السلالة القياسية بسبب النشاط ضـد ما يزيد عن ١٠٠ نوع من الحشرات حرشفية الأجنحة (نافون ، ١٩٩٣) . لقد تم وضع قوائم تحتوى على ١٦٧ نوع من حرشفيات الأجنحة حساسة للديبيل . هناك منتجات أخـرى مبنـية علـى سلالات Bt مع مدى واسع من العوائل الأكثر تخصصاً وهى ذات أسـواق محـدودة . بسبب الاهتمام عن السمية على الثدييات فإن العديد من المنتجات من الاتحـاد السوفيتى السابق ودول الكتلة الشرقية التى تبنى على الطرز السيرولوجى تحتوى على الغالب على ما يزيد عن ٢٠% اكسوتوكسين (نافون ، ١٩٩٣) .

تطور المقاومة لبكتريا الباسيلليس ثورينجينسيز

السـؤال المطروح فى البداية يقول ويستفسر عن أهمية هذا الموضوع . كما لوحظ قـبلا فـإن مشـكلة تطور المقاومة للمبيدات تمثل مشكلة كبيرة وحقيقية ليس فى المجال الزراعـى فقط ولكن فى الصحة والاقتصاد كذلك. تطور المقاومة للباسيلليس ثورينجيسيز أو لتوكسينات Bt تعتبر من قبيل سوء الحظ . توكسينات Bt أكثر تخصصية للآفة وأكثر أمـان بيئـى بالمقارنة بالمبيدات الحشرية التقليدية ولكنها فعالة ضد الحشرات المستهدفة. لهذه الأسباب أصبحت مستحضرات الرش ببكتريا Bt متاحة لمزارعى الزراعة العضوية كإحدى أهم وسائل المكافحة الحيوية . إذا أصبحت المنتجات Bt غير فعالة بسبب المقاومة فسوف تفقد الزراعة العضوية مصدر هام لا يمكن تعويضه أو الاستغناء عنه . قد يتساءل البعض عن أهم التقارير التى أشارت إلى مقاومة الحشرات لفعل مستحضرات بكتريا Bt . فـى عـام ١٩٨٥ تم نشر أول دليل عن تطور المقاومة للدلتا – اندوتوكسين Bt . لقد وجدت مستويات منخفضة من المقاومة فى حشرة فراشة الدقيق الهندية فى مخازن الحبوب المعاملـة ببكتـريا Bt . لقد أتضح فى ظروف تخزين كهذه أنه قد تتكون مقاومة فى هذه الحشـرة للباسـيلليس خلال موسم واحد فقط . قبل ذلك لم تسجل حالات مقاومة للدلتا – اندوتوكسين Bt لا فى المعمل ولا فى الحقل وكانت هناك جهود كبيرة لانتخاب السلالات المقاومـة فى المعمل (Mr Gaughey ، ١٩٨٥) . لقد أمكن تمييز الاحتمالات العالية لتطور المقاومة ضد Bt وتوكسيناتها عندما صدر التقرير من هاواى – فلوريدا ونيويورك فى أمريكا عام ١٩٩٠ بعد ثلاثين عاماً من الظهور الأول للبكتريا على المستوى التجارى . لقـد وجد أن النوع الذى فقد حساسيته لتوكسين Bt كان بلوتيلا زيلوستيلا التى عوملت

رشا بمستحضرات التوكسينات . فى نفس الوقت ظهرت تقارير تفيد بمقاومة نفس الحشرة للبكتريا Bt بعد الاستخدام المكثف فى الدول الأخرى مثل اليابان والصين والفلبين وتايلاند . صـــدر تقريـــر من ماليزيا عام ١٩٩٠ عن مقاومة الفراشة ذات الظهر الماسى وقد أكد الفلاحـــون هذه الظاهرة . لذلك يمكن القول أن هذه الحشرة قد تكون الوحيدة التى طورت مقاومة ضد Bt خارج المعمل .

خلال الخمسة عشر عاما منذ اكتشاف المقاومة فى حرة P. interpunctella حدث انتخاب فى مجاميع المعمل للمقاومة لبكتريا Bt لما يزيد عن ١٣ نوع من الحشرات . لقد طور النوع من الحشرات مقاومة لمختلف السلالات من توكسين Bt فى المعمل وليس فى الحقـــل ومـــنها ثاقبة الذرة الأوربية ، دودة براعم الدخان ، دودة اللوز القرنفلية ، بعوض الكيوليكس ، الفراشة الماسية ، خنفساء أوراق القطن ، الفراشة الغجرية ، خنفساء كلورادو الـــبطاطس وبعـــوض الحمـــى الصفراء . لقد اختبرت أنواع أخرى فى المعمل وظهرت محـــتفظة بالحساسية لبكتريا Bt . بينما كونت وطورت بعض الأنواع مقاومة فى المعمل ولـــم يظهر أى منها مقاومة فى الحقل . هذه النتائج يجب أن تلقى الاهتمام على غرار ما حدث عام ١٩٨٥ ، ١٩٩٠ .

ميكانيكية المقاومة Mechanism of Resistance

كـــى نـــتعامل مـــع بكتـــريا Bt لابد من فهم التقنيات أو الميكانيكيات التى تقاوم بها الحشـــرات فعـــل البكتـــريا وتوكسيناتها . التقنيات التى تقاوم به الحشرة التأثيرات السامة لتوكســـينات بكتريا Bt . من الطبيعى أن تكون مرتبطة بكيفية إحداث فعل Bt . كما سبق القـــول فـــإن التوكســـينات الأولـــية للبكتـــريا Bt protoxins تنشـــط بواسطة إنزيمات البروتييـــزيس Proteases فى معدة الحشرة وبعد التنشيط ترتبط بالمستقبلات على الغشاء الطلائـــى ، لـــذلك فإنـــه بعد ذلك تحدث عدد من الخطوات تؤدى إلى موت الحشرة . أن تخصصـــية طـــريقة إحداث الفعل معقدة وتختلف فيما بين الحشرات وسلالات Bt شديدة التعقـــيد تمشياً مع حقيقة أنه فيما قبل ١٩٨٥ كان يظن أن التعقيدات نفسها سوف تمنع من تطـــور المقاومـــة . ميكانيكيات المقاومة معقدة بنفس القدر بسبب أن العديد من الخطوات تشـــترك فى العملية الكلية لإحداث الفعل بواسطة Bt كما أن هناك العديد من طرق إيقاف العملـــية ومقاومـــة التوكسين . لقد درست الميكانيكية الفعلية للمقاومة فى القليل من أنواع الحشـــرات حيث تم انتخاب الأفراد للمقاومة فى العمل . أظهرت الدراسات أن أكثر تقنية وميكانيكـــية للمقاومـــة تتضـــمن التغير فى مستقبلات الغشاء والتى يحدث بسببها تنشيط للتوكسينات حتى ترتبط عليها . فى حشرة بلوتليا زيلوستيلا يكون خفض ارتباط التوكسين هى التقنية الوحيدة للمقاومة (Tabashink وآخرون ، ١٩٧٧) . أظهرت دراسة أجريت عـــام ١٩٩٢ أن المقاومـــة لتوكسينات Bt Cry IAb ترتبط بالخفض فى عدد مستقبلات

Cry IAb فى المعدة (فانرى وآخرون ، ١٩٩٢) . لقد أتضح أن P. interpunctella تملك تقنية خفض الارتباط بدرجة خفض ٥٠ مرة فى ارتباط Cry IA المرتبط مع خفض ١٠٠ مـــرة فى السمية . هذا لا يعنى وجود قليل من مواقع الارتباط فى السلالة المقاومة من الحشرة ولكن ببساطة شديدة أقل مقدرة على الارتباط بالإضافة إلى نقص المقدرة على الارتـباط فإن المقاومة فى هذه الحشرة ترتبط بغياب بروتيينيز المعدة . من المفترض أن هذاالبروتينيز يرتبط بالانقسام بإنزيمات تحلل البروتين وتنشيط التوكسينات الأولية لبكتريا Bt (Oppert وآخرون ، ١٩٩٧) .

التقنيـــتان التـــى ذكـــرت أعلاه عن المقاومة وهما خفض ارتباط التوكسين / مواقع الارتبـــاط ونقص تنشيـــط التوكسين كان يعتقد أنهما يحدثان معا فى دودة اللوز الأمريكية (Michaud ، ١٩٩٧) . الدراسات هذه ليست قاطعة النتائج حيث أظهرت دراسة ١٩٩١ خفـــض فى قابلية الارتباط للتوكسين Cry IA وزيادة عند مواقع ارتباط Cry IA وزيادة عدد مواقع ارتباط Cry IA فى الأفراد المقاومة وهى تتعارض مع الدراسة التى أوضحت زيـــادة فـــى مقـــدرة ارتباط Cry IA ونقص عدد مواقع الارتباط للتوكسين Cry IA فى الأفراد المقاومة (مكنتوش ١٩٩١ وتاباشفيك ١٩٩٤ – ب) . فى النهاية أظهرت حشرة دودة البـــراعم C.fumiferana تقنيات مختلفة بشكل كامل للمقاومة توكسينات Cry IA تفقـــد نشـــاطها بواســـطة الترسيب مع معقد البروتين الموجود فى المعدة (Michaud ، ١٩٩٧) .

إدارة التعامل مع المقاومة Resistance Management

أهداف وأنواع إدارة التعامل مع المقاومة

لقـــد تكونت قناعة تامة بأن المقاومة تعتبر مردود لا يمكن تجنب حدوثه مع استخدام أى مبـــيد حشـــرى . هدف ما يعرف بإدارة التعامل مع المقاومة ليس إيقاف المقاومة كلية ولكن إحـــداث بطىء فى تطورهـــا وإطالـــة فتـــرة حيـــاة المبيد فعالة لأطول فترة ممكنة (Comins ، ١٩٧٧) . بعـــض العلماء أصبحوا يفضلون الإشارة لهذا العلم بالمصطلح " تخفـــيف المقاومـــة Resistance mitigation " بـــدلا مـــن إدارة التعامل مع المقاومة "Resistance management" لأن الأولـــى تصف طبيعة التعامل التى تقوم بها للتغلب علـــى مشكلة المقاومة (Hoy ، ١٩٩٨) . من الضرورى مضاداة المقاومة لكى نحافظ على فاعلية البكتريا Bt .

توجد ثلاثة أهداف لإدارة التعامل مع المقاومة

- تجنب المقاومة حيثما وجدت وبقدر الإمكان إذا كان ذلك ممكنا .
- تأخير حدوث المقاومة لأطول فترة ممكنة .

- تحويل المجاميع المقاومة إلى حساسة (Croft ، ١٩٩٠) .

لقد نفذت العديد من البرامج الخاصة بالتعامل مع المقاومة خلال الخمسة والعشرين سنة الماضية معظمها تناول بجدية الحافظ على الحساسية لبكتريا Bt . النباتات المقاومة المهندسة وراثيا لبكتريا Bt زاد استخدامها ووجهت فى اتجاه تطور المقاومة . النباتات المهندسة وراثيا تعرض الحشرات للتوكسينات باستمرار حتى فى الأوقات التى لا تسبب خلالها ضرر اقتصادى (ماليت وبورتر ، ١٩٩٢) .

برامج إدارة المقاومة تستخدم فى العادة واحد من ثلاثة اقترابات أساسية لتأخير المقاومة . أحد الاقترابات تستهدف تقليل التعرض للتوكسينات و / أو السماح بالتزاوج بين الحشرات المقاومة ومجموع كبير من الحشرات الحساسة لجعل والحفاظ على صفات الحساسية مستمرة فى حزمة الجينات . هذه الاستراتيجيات تشمل التعبير عن التوكسينات فى النسيج المعين أو فى الوقت المعين ، استخدام المخاليط ، إطلاق الذكور الحساسة فى الحقل فى توقيات أو مناسبات معنية أو بصفة دورية أو غيره . الاقتراب الأخر يركز على دمج طرق مكافحة بدرجة تفوق مقاومتها لأكثر من وسيلة على التوالى . الاستراتيجيات فى هذا الاقتراب تشمل تكدس الجين أو جرعات عالية أو مخاليط التوكسينات ذات طرق إحداث الفعل كاملة الاختلافات وكذلك خلط جرعة واطية من التوكسين والأعداء الطبيعية . الاقتراب الأخير شديد الاختلاف فى طبيعته عما ذكر قبلاً . هذه الاستراتيجية تستخدم " المصائد النباتية Trap plants " لجذب الأفات بعيدا عن المحاصيل .

الحفاظ على المجاميع الحساسة كى تتزاوج مع الأفراد المقاومة

إطلاق الحشرات الحساسة فى المجموع المعرض

من بين الاستراتيجيات القديمة تلك التى تضمنت تزاوج الحشرات المقاومة مع الحساسة . ببساطة هذه الأفكار تمثل فى الإطلاق الدورى للذكور الحساسة المرباة فى المعمل أو المجموعة من مكان ما فى المجموع المعامل ببكتريا Bt . من الناحية النظرية فإن هذا الأسلوب يجعل من الممكن الحفاظ على تكرارية المقاومة فى المجموع تحت المستوى الذى حدد سابقا (Curtis ، ١٩٨١) . هذه الطريقة يفضل استخدامها على مجاميع الحشرات مثل البعوض والتى فيها تستهدف المبيدات الحشرية الإناث (Wood ، ١٩٨١) . بكتريا Bt ليست مبيد متخصص لجنس ما (إناث وذكور) مع وجود خطر من موت العديد من الذكور الحساسة التى تم إطلاقها فى حقول البكتريا Bt قبل التزاوج . بالإضافة إلى ذلك فإن جدوى تربية ونقل مستعمرات كبيرة محل تساؤل .

المأوى Refugia

بناء على الاستراتيجية البسيطة التي وضعت أعلاه فإن العديد من البرامج تضمنت نشر مجموع الحشرات الحساسة على أمل أن تنتشر في المجموع المعامل وتتزاوج مع أفراده . هذا هو أساس استراتيجية المأوى Refuge strategy . المأوى قد يختلف في الحجم والمكان وهو يعتبر مخزن للحشرات الحساسة . من الناحية النموذجية فإن العديد من الأفراد الحساسة سوف تتزاوج مع قليل من الأفراد المقاومة مما يخلق معدل قليل جداً من المقاومة الشاملة في الأجيال التالية . نجاح استراتيجية المأوى يعتمد على أربعة ظروف : أن تكون صفة المقاومة متنحية ، هناك تزاوج عشوائي ، الحشرات الكاملة تتحرك بشكل كافي بين النباتات السامة ، هناك قصور في الفعل الابادي ضد الحشرات في المأوى . إذا لم تتحرك الحشرات الكاملة بين المأوى والمناطق المعاملة فإن المقاومة تتطور سريعاً في المناطق المعاملة بينما يستمر المجموع الحساس في التزاوج مع بعض في المناطق غير المعاملة . إذا تعرض المأوى لأي نوع من المبيدات سوف ينخفض تزاوج المجموع الحساس المتاح للتزاوج مع الأفراد المعرضة لبكتريا Bt (Tabashnik ، ١٩٧٧) . المأوى الموجودة على طول المساحات المعاملة وخارج للحقل يكون أكثر نجاحاً عن خطوط النباتات المأوى التي تزرع في الحقل مع خطوط نباتات البكتريا Bt . كلما كبرت مساحة المأوى يتأخر حدوث المقاومة على المدى الطويل (Frutos ، ١٩٩٩) . المقاومة سوف تتطور حتماً عندما تؤدي هجرة الأفراد المقاومة في المجموع الحساس إلى وصول المجموع المقاومة في النهاية في المساحات غير المعاملة إلى نسبة عالية بما يحافظ على توازن المأوى كما صممت في البداية (Comins ، ١٩٧٧) . لقد تمت التوصية بأن تكون مساحة المأوى تغطي ٥ إلى ١٠% من المساحة الكلية للمحصول في دراسة أجريت عام ١٩٩٢ (Mallet and Porter ، ١٩٩٢) . أظهرت نماذج الحساب الآلي باستخدام المعلومات عن دورة حياة حشرات حرشفية الأجنحة في مساحة المحصول مع ١٠% مأوى أخرت المقاومة حتى ٥ إلى ١١٢٠ جيل (Tabashnik ، ١٩٩٤ – أ). لقد أثبت برنامج ١٠% مأوى الإسهام في استمرار حساسية حشرة X.xylostella لتحت أنواع الباسيليس Bt. Aizawai . هناك أنواع أخرى من الحشرات لم تستجب بنفس القدر لاستراتيجية المأوى بهذا الحجم (Liu and Tabashnik ، ١٩٩٧)

بينما تمثل استراتيجية المأوى نجاحاً من المفهوم العام إلا أن الربط والارتباط بين ما يحدث في الدراسات المعملية وما يحدث في الحقل المتباين ليس من السهل التنبؤ به . في عام ١٩٩٩ أظهرت إحدى الدراسات أن التزاوج العشوائي قد لا يمثل بالضرورة فرضية آمنة للحشرات في الحقل . مجاميع دودة اللوز القرنفلية المقاومة لبكتريا Bt تستغرق في المتوسط ٥,٧ يوم أكثر لتكوين تطور كامل من المجاميع الحساسة . بسبب أن أكثر من ٨٠% من مجاميع الحشرة تتزاوج خلال ٣ أيام من الفقس والخروج وتموت بعد التزاوج

فوراً فإن ذلك يكون فى صالح التزاوج المتناسق وليس العشوائى . الأفراد الحساسة سوف تتـزاوج مـع بعضـها حتى قبل أن تفقس الأفراد المقاومة (Liu وآخرون ، ١٩٩٩) . بالطبع فإن الدرجة التى عندها تتأثر استراتيجية المأوى مع حشرة دودة اللوز القرنفلية فى الحقـل تعـتمد علـى تداخل الأجيال وربما على عوامل أخرى أيضاً . هناك عامل آخر يصـعب التنـبؤ بـه وهـو هرة الحشرات الكاملة عندما تتاح لها فرصة التزاوج . هذه المعلومات مفيدة فى اتخاذ قرار أى الأماكن أفضل كمأوى . أن استراتيجية المأوى وغير كاملـة ولكـن نجاحهـا يتأتى من البيانات المتاحة عنها . من الأهمية بمكان أن تتذكر أن المجمـوع الحساس يعتبر مصدر يمكن استنزافه (Wood ، ١٩٨٠) . طريقة المأوى غالـبا تسـتخدم بالـدمج مع غيرها . من الاستراتيجات لزيادة كفاءة كلا الوسيلتين . من المشاكل التى تدخل تحت نطاق سوء الحظ عدم ترحيب الفلاحين لترك مساحة جانبا تعمل كمأوى دون زراعـة . هذا قـرار صعـب اتخاذه بسبب المقارنة والمنافسة بين الفلاحين (Mallet and porter ، ١٩٩٢) .

مخاليط التقاوي Seed Mixtures

مخالـيط الـتقاوي علـى غرار المأوى تعمل على تأخير المقاومة من خلال صيانة المجمـوع الحساس من الحشرة للتزاوج . زراعة الحقل باستخدام هذه الاستراتيجية سوف تـؤدى إلـى خلـط عشـوائى للنـباتات المهندسة وراثياً ببكتريا Bt ونباتات خالية من التوكسينات. لقد أجريت دراستان لتحديد كفاءة مخاليط التقاوي مقارنة بالمأوى Refugia . لقـد استخدم ماليت وبورتر (١٩٩٢) نمذجة الحاسب الآلى لتوضيح أن مخاليط النباتات تسـرع مـن تطور المقاومة بالمقارنة بالحقول المحتوية على نباتات سامة لوحدها . بعد سـنتان أظهرت دراسة معاكسة أن مخاليط النباتات أفضل من الحقول ذات النباتات النقية ببكتريا Bt . لقد اتفقت الدراستان على أن استراتيجية المأوى أكثر نجاحاً من أسلوب خلط النـباتات وفـى العديد من الحالات أتضح أنها سياسة المأوى مع خلط النباتات تكون أكثر نجاحـا مـن خـلال بـرنامج واحد . السبب فى الأداء غير الجيد لأسلوب خليط النباتات كاسـتراتيجية لمجابهة المقاومة يرتبط عن قرب بالميزة النظرية لمخاليط النباتات . بينما تسـتطيع الأفراد المعرضة والمقاومة بسبب احتوائها على بكتريا Bt كما أن سهولة انتقال الأفـراد جعلـت الحشـرات الحساسة فى خطر من جراء التعرض الفائق لبكتريا Bt من النباتات المجاورة . إن العمل فى صالح مخاليط النباتات يتمثل فى دور سلوك بعض أنواع الحشرات فى تفضيل النباتات الخالية من التوكسينات عن النباتات المهندسة وراثياً ببكتريا Bt ممـا يخفض من التغذية فى الحشرات الحساسة المعرضة لنباتات Bt . لقد لوحظ هذا السلوك فى المعمل مع مجاميع حشرات دودة اللوز الأمريكية . نحن لا نعلم عن مدى هذا السلـوك فـى الحقل ولا استجابة الأنواع الأخرى تجاه هذا السلوك (ماليت وبورتر ، ١٩٩٢) .

الباب السادس

المثبطات الخاصة للإنزيمات

بعــض مبـيدات الآفــات مــثل المبيدات العشبية تثبط تخليق الأحماض الأمينية فى النــباتات وهــى متناهــية الاختيارية بين النباتات والحيوانات علاوة على شدة الفاعلية . مثبطات تخليق الكيتين التى تستخدم كمبيدات حشرية متناهية الاختيارية لأن الحشرات فقط والقشريات (والفطريات) تعمل الكيتين . المبيدات الفطرية التى وصفت أولا فعالة كذلك ولهــا درجة عالية من الاختيارية وهى تحدث تأثيرات فى الحيوانات والنباتات بسبب أنها تثبط الإنزيمات ذات الأهمية الكبيرة فى العديد من الكائنات الحية .

١- مثبطات تخليق الأرجوستيرول Inhibitors of ergosterol synthesis

الاستيرول عبارة عن وحدات بناء فى نظام الغشاء الخلوى والعديد من الاستيرولات تمــثل هورمــونات هامة . فى الأنسجة الحيوانية فإن الكوليسترول أكثر أهمية من الناحية الكمية بينما فى الفطريات وجدت مادة الارجيستيرول وفى النباتات ستيجماستيرول والبيتا سيتوســتيرول . معظــم الكائــنات ســوية الــنواة Eukaryotic ذات مقدرة على تخليق الاســتيرول مع الأسيتايل – مرافق إنزيمى (COA) A مادة بادئة : الاستثناءات تشمل الحشــرات وبعــض الفطريات . المسار معقد مع عدد من الخطوات ومشاركة العديد من الإنــزيمات . بعض الخطوات فى التخليق تحتاج أكسجين وكمثال فإن الخميرة لا تستطيع عــندما تنمو تحت ظروف لا هوائية كاملة. لذلك فإن التخمير بالخميرة لا يمكن أن يستمر إلــى مــا لا نهايــة بــدون الأكســجين لأن الأكسجين مطلوب كوسيط مرافق فى تخليق الأستيرول .

بالــرغم من تشابه تخليق الأستيرول فى النباتات والفطريات والحيوانات فإن المسار يعتبــر هــدف ممتاز للمبيدات الفطرية . مثبطات تخليق الارجوستيرول تمثل المجموعة الأكبر من المبيدات الفطرية على نفس الهدف . معظم هذه المبيدات الفطرية ذات تأثيرات مختلفة على النباتات والحيوانات ولكنها قليلة السمية .

التخلــيق الحــيوى للأستيرولات فى غاية التعقيد ومن ثم يجب الاستعانة بكتاب فى الكيمياء الحيوية (مثل Nelson and Cox , 2000) . الأن نلخص العملية :

١- ثلاثة جزئيات من أسيتايل- مرافق إنزيمى A تتكثف لتكوين ميفالونات .

٢- يــتحول الميثالونات إلى وحدات أيزوبرين (ايزوبرين بيروفوسفات ذات خمسة ذرات كربون) .

٣- تتحول ٦ جزئيات ايزوبرين بيروفوسفات إلى سكوالين (بها ٣٠ ذرة كربون) .

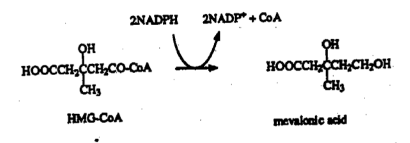
٤- يتحول الاسكوالين إلى سكوالين ايبوكسيد وحينئذ إلى لانوستيرول .

٥- يــتحول اللانوسيتيرول إلى ستيجما ستيرول (فى النباتات) وكوليستيرول (فى الحــيوانات) و ٢٤ – ميثلــين ديهيدرولانوســتيرول (24 – MDL) (فــى الفطريات) والذى يتحول لاحقاً إلى ارجوستيرول .

جمــيع الخطوات تتضمن اشتراك إنزيمات عديدة من الأكسدة – الاختزال – تكوين المشـــابهات ، المثلة وفقد المثلة Demethylations الخطوات ذات الأهمية الأكبر والتى تعتبر أهداف للمثبطات هى :

- تكــوين الميثالونات من بيتا – هيدروكسى ، بيتا – ميثيل – جلوتاريل – مرافق إنزيمى A (HMG – Co A) .
- الأكسدة الفائقة Epoxidation للاسكوالين .
- إزالـــة أو إضـــافة مجامـــيع ميثيل فى اللانوستيرول والاستيرول والاستيرولات الأخرى التى تعتبر بادئات للكوليسيترول والارجوستيرول .
- تفاعلات تكوين المشابهات Isomerization reactions .

١-١- تثبــيط إنــزيم HMG – COA reductase : فــى الــبداية يتم انتقال Acetyl – COA خــلال خطوات عديدة إلى HMG – COA والذى يختزل عندئذ إلى ميثالونات بواسطة إنزيم HMG – COA ريدكتاز .



إنـــزيم HMG – COA reductase هو الإنزيم الذى يحدد معدل تخليق الاستيرول ويـــتم تنظـــيم فاعليته بواسطة التثبيط التنافسى بواسطة المركبات التى ترتبط بنفس الموقع مـــثل HMG – COA . تنظم العملية كذلك بواسطة المواد التى ترتبط بمواقع أخرى (Allostcric على جزىء الإنزيم . مثبطات هذا الإنزيم مثل سيمثاستاتين Simsastatin تســتخدم كأدويـــةو لخفــض الكوليستيرول فى المرضـى ذوي المستويات العالية جداً من الكوليســتيرول . خلال التثبيط المرجعى يكون الكوليسيترول مثبط قوى للإنزيم نفسه . لا تـــوجد مبــيدات فطـــرية لها نفس طريقة إحداث الفعل هذه طورت حتى الآن ولكن هناك إمكانية لوجودها فى المستقبل القريب .

Simvastatin

١-٢- تثبــيط إنزيم Squalene epoxidase : فى البداية تحدث فسفرة أو فقد الكربوكسلة لمركب الميثالونات خلال أربعة خطوات لتكوين أيزوبنتيل بيروفوسفات وداى ميثـــيل اللـــيل بيروفوسفات . خلال ثلاثة خطوات جديدة تتفاعل هذه المركبات مع بعضـها الآخـــر للحصـــول على سكوالين وهو مركب ايدروكربونى اليفاتي يحتوى على ٣٠ ذرة كـــربون و ٦ روابـــط زوجية . مجموعة الايدروكسيل تدخل فى سكوالين وتكون النظام الحلقى التقليدى للاستيرول (شكل ٦-١) . لقد تم تطوير مجموعة من المبيدات الفطرية التـــى تثـــبط الأكسدة الفائقة للسكوالين بداية للاستخدام ضد الفطريات الممرضة كأدوية . الأكسدة الفائقة للسكوالين تحفز بواسطة إنزيم سكوالين ايبوكسيديز (فلافوبروتين) والتى تبدأ الحلقية المعقدة للسكوالين . مركب سكوالين ٢،٣ – ايبوكسيد الذى يتكون بواسطة هذا الإنـــزيم يمثل لاحقا إلى كاتيون وسيط من البروستيرول والذى يتحول إلى سيكلو أرتبينول فى النباتات (سيكلو أرتينيول سينسيز) أو لا نوستيرول (لانوستيرول سينسيز) .السيكلو أرتينول عبارة البادىء للاستيرولات النباتية بينما لا نوستيرول هو البادىء للكوليستيرول والاستيرولات الأخرى فى الحيوانات والأرجوستيرول فى النباتات .

squalene

[O]

squalene-2,3-epoxide

cycloartenol

lanosterol

(Almost 20 steps methylations, demethylations and isomerizations)

plant sterols

ergosterol

cholesterol

شكل (٦-١) : تكوين الأستيرولات فى النباتات والفطريات والحيوانات .

مركب تيربيتافين ذات التركيب المعقد من أمثلة المبيد الفطرى الذى يثبط هذه الخطوة الإنزيمية . يستخدم المركب كمبيد فطرى ضد العدوى الجهازية والجلدية فى الإنسان . توجد مواد عديدة أخرى سامة للفطر تثبط سكوالين ايبوكسيديز وهو الإنزيم الناتج فى التكوين المعقد للحلقة .

terbinafine

١-٣- المبيدات الفطرية DMI : المجموعة الأكبر من المبيدات الفطرية التى تثبط الأوكسجينيز هى إنزيم Cyp enzyme يطلق عليه 14 – α – demethylase أو Cyp 51 ، الإنزيم له دور حيوى هام جداً فى مسارات تحويل ٢٤ – ميثلين ديهيدرولانوستيرول واللانوستيرول إلى أرجوستيرول وكوليستيرول . تتم إزالة ثلاثة مجاميع ميثيل بواسطة الأكسدة وفقد الكربوكسلة (اثنان فىالوضع ٤ وواحد فى الوضع ١٤) . الإنزيم الخاص Cyp يزيل مجموعة ١٤ – ألفا ميثيل . تتابع الحامض الأمينى للإنزيم يحافظ عليه بشدة وهو مشابه فى الفطريات والنباتات والحيوانات . الإنزيم هو العائلة الواحدة لإنزيمات Cyp والمميز عبر فصيلة سوية النواة .

lanosterol

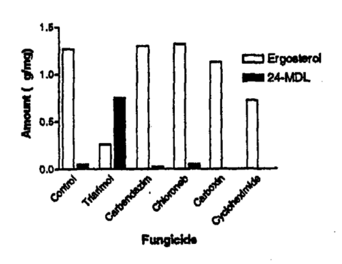
cholesterol

24-methylenedihydrolanosterol

ergosterol

يوجد ما يقرب من ٢٠ خطوة إنزيمية من اللانوستيرول الى الكوليستيرول أو ارجوستيرول ومن المحتمل ما يزيد عن العدد من ٢٤ – ميثلين ديهيدرولانوستيرول إلى ارجوستيرول . المبيدات الفطرية التى تثبط Cyp 51 الفطرى يطلق عليها فى الغالب المبيدات الفطرية المثبطة للديميثليز Demethylase inhibitor (DMI) ولكن المجموعة شديدة التنوع كيميائيا . المبيد الفطرى DMI يحتوى على حلقة غير متجانسة بها نتروجين كما فى البيريميدينات والبيريدينات والبيبريزينات والأزولات . ليس يصعب تمييز هذه المركبات تبعاً للصيغة النباتية للتركيب . من الناحية الخصائصية فإن هذه المركبات يوجد فيها على الأقل ذرة كربون Enantiomeric . الإنزيمات Cyp فيها ذرة حديد هامة يمكنها أن ترتبط بذرات النتروجين مع زوج حر من الالكترونات ومن ثم تتنافس مع ارتباط الأكسجين .

المبيدات الفطرية DMI لن تؤثر على إنزيمات Cyp بوجه عام ولكنها قد تثبط إنزيمات Cyp أخرى عما هو الحال مع Cyp 51 وقد تثبط Cyp 51 فى الكائنات الحية بخلاف الفطريات حيث تتداخل مع تطورها الطبيعى . إنزيم Cyp 51 مشترك فى تخليق الأستيرول فى النباتات ويبدو أنه لا يثبط بشكل خطير . المبيدات الفطرية DMI تسبب وسائط مثل استيرولات مع مجاميع ميثيل على غرار ٢٤ – ميثلين ديهيدرولانوستيرول وتجعلها تتراكم (الشكل ٦-٢) . كمية الأحماض الدهنية الحرة تزداد كذلك بسبب أن Acetyl – COA لا يستخدم طويلاً لإنتاج الاستيرولات والفوسفوليبيدات فى الغشاء تتدهور . الأعراض فى الفطريات ارتباطاً مع هذه التغيرات البيوكيميائية تؤدى إلى حدوث خلل فى غشاء الخلية . جراثيم الفطر قد تبدأ فى النمو بشكل طبيعى ولكن مع تغير فى مظهرها حيث الهيفا تنتفخ وتتفرع .



شكل (٦-٣) : تأثير بعض المبيدات الفطرية على مكون الاستيرول فى كيس الجراثيم

هــذا الشــكل مبنى على بعض البيانات الموجودة فى المؤتمر البريطانى السابع عن المبــيدات الحشرية والفطرية (١٩٧٣) وهو يوضح تأثير تركيز الارجوستيرول و ٢٤ – ميثلــين ديهيدرولانوســتيرول فــى جراثيم الفطر . لقد تأكد أن الترااى أريمول هو المبيد الفطــرى الوحــيد المختبر الذى أحدث خفض فى الارجيستيرول وأحدث زيادة فى ٢٤ – MDL بشكل كبير ومعنوى .

المبــيدات الفطــرية DMI ذات تأثيرات مثيرة على النباتات التى لا ترتبط بتخليق الاســتيرول ولكن ترتبط بتخليق الجبريللين . بعض من هذه المبيدات أكثر فائدة كمنظمات نمــو نباتية عما هو الحال كمبيدات فطرية . الأنسيميدول مثال واقعى لمبيدات DMI التى تستخدم كمنظم نمو نباتى . المبيدات الفطرية الملغاة الترااى أريمول والترااى أميديفون تثبط نمــو النــبات كذلك . أوراق النباتات التى عوملت بالترااى أريمول تصبح خضراء مسودة ويبطــئ النمو . سبب هذه التأثيرات لا ترجع لتثبيط تخليق الأرجوستيرول ولكن لتثبيط تخليق الجبريللين .

الجبــريلينات عبارةعن مجموعة من هورمونات النمو تنتج عبر الوسائط مع مجاميع الميثــيل التى تحتاج للإزالة بواسطة الأكسدة . معروف أكثر من ٦٠ مركب جلبريللينات ولكــن أكثرها أهمية هو حامض الجبريلليك أو الجبريللين A3 . المبيدات الفطرية DMI تثبط هذه الخطوة كذلك ولا يتكون جبريللينات كافية لتحقيق أقصى نمو نباتى .

١-٤- أمثلة عن المبيدات الفطرية من كل مجموعة

١-٤-١- الأزولات والترايازولات Azles and triazoles : هذه هى المجموعة الأكبــر وفى الطبعة الثانية عشرة من إصدار Pessticide manual تم وصف ٥ مبيدات فطــرية مــن مجمــوعة الايميدازولات و ٢٢ مبيدات فطرية من مجموعة الترايازولات (Tomlin , 2000) . فــى هذا المقام نشير إلى مثالين هما : ايمازاليل Imazalil وهو مــركب فعــال بشــكل متميز ضد الفطريات الممرضة للنباتات المقاومة للبنزيميدازول . الفلوسيلازول Flusilazol وهو مبيد فطرى ثابت مثير للاهتمام بسبب أن الذرة الوسيطة سيليكون وليست كربون . المركب له بعض الذوبانية فى الماء وسلوك جهازى فى النباتات ويستخدم ضد مدى عريض من الفطريات .

imazalil

flusilazol

١-٤-٢- البيـــريدينات والبيريميدنيات Pyridines and pyrimidines : في هذه المجمـــوعة مركب أنسيميدول Ancymidol الذى يستخدم أساسا كمنظم نمو نباتى وقليل من المبيدات الفطرية مثل :

- البيـــريفينوكس Pyrifenox وهـــو يـــنهار بسرعة نسبية فى التربة وقليل فى الحيوانات والنباتات .

- تـــراى أريمول Triarimol وهو مركب ملغى كمبيد فطرى / منظم نمو نباتى أدخـــل لأول مـــرة عـــام ١٩٦٩ وقد ذكرناه فى هذا المقام لأهميته الكبيرة فى البحوث الأساسية عن DMI's .

- فيـــناريمول Fenarimol اســـتخدم ضـــد أمـــراض البياض الدقيقى وغيره من الأمـــراض النباتـــية . إذا كانت الجرعة عالية جداً تصبح الأوراق النباتية شاذة وخضـــراء داكـــنة حتى السواد . المركب ينهار بسرعة فى ضوء الشمس ولكنه شديد الثبات فى التربة .

- أنسيميدول Ancymidol مقسم على أنه منظم نمو نباتى وله استخدامات واسعة . المـــركب يمـــتص وينتقل فى اللحاء ويحدث تثبيط لاستطالة ما بين العقد من خـــلال تثبـــيط إنـــزيم Cyp فـــى مسار التخليق الحيوى للجبريللينات . تركيب المركبات الثلاثة التى ذكرت أعلاه متشابه لحد كبير .

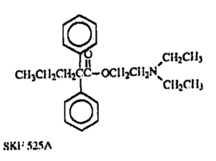
triarimol

fenarimol

ancymidol

١-٤-٣- بيبــرازينات Piperazines : التــراى فــورين Triforine يمثل فى النــباتات للعديـــد من المركبات غير السامة على الفطريات تبعا لما نشر فى Pesticide manual بواسطة (Tomlin , 2000) . ينظر لهذا المركب على أنه آمن بيئيا .

١-٤-٤- الأميــنات Amines : لقد استخدمت الأمينات المثبطة لإنزيمات Cyp (مـــثل SKF525A) فى مكافحة والسيطرة على المستويات المرتفعة من الكوليسيتيرول فى الإنسان . المركبات سامة للفطريات بنفس الميكانيكية . لقد استخدم مركب SKF 252 A بكثافة كمثبط متخصص لإنزيمات Cyp فى البحوث وهو مثبط قوى لإنزيمات Cyp 51 على وجه الخصوص ولكنه لم يستخدم كمبيد فطرى على المستوى التجارى .



SKF 525A

١-٤-٥- المورفوليــنات Morpholines : الإنزيمات المتأخرة فى المسار من ديــس ميثيل ٢٤ – ميثلين ديهيدرولانوستيرول إلى الأرجوستيرول قد تكون كذلك أهداف للمبيدات الفطرية . المورفولينات تثبط الإنزيمات المسماة Δ^{14} – reductase التى تشبع الــرابطة الزوجية بين الكربون ١٤ والكربون ١٥ و $\Delta^8 \rightarrow \Delta^7$ – isomerase التى

تغيـــر من موضـع الرابطة الزوجية . المبيدات الفطرية التى تنتمى لهذه المجموعة وصفت فى عام ١٩٦٧ ومن ثم قد ينظر للمجموعة على أنها قديمة ولو أن طريقة إحداث الفعل لم تعرف إلا متأخرا جدا .

مـــركب دوديمـــورف Dodemorph فـــيه حلقة الكيل من ١٢ شق مرتبطة بحلقة المورفولين بينما الترا ى ديمورف فيه سلسلة اليفاتية من ١٢ – ١٤ ذرة كربون .

tridemorph

dodemorph

مـــركب فينبـــروبيمورف Fenpropinorph وسبيروكسامين Spiroxamine لهم تـــراكيب معقـــدة . لقد تم تسويق سبيروكسامين لأول مرة عام ١٩٩٧ وأعلن أن المركب يثبط فى الأساس Δ^{14} – reductase .

fenpropimorph

spiroxamine

١–٥– **الخلاصة** : المبيدات الفطرية التى تثبط الارجوستيرول ذات فعل جهازى كما أنها فعالة ضد العديد من الفطريات المختلفة مثل الفطريات الأسكية والناقصة والبازيدية . بعـــض المبـــيدات فعالة بتركيزات غاية فى الصغر حتى مستوى النانومولر . ولو أن هذه المبـــيدات تحـــدث خلـــل فـــى تخلـــيق الاستيرول فى النباتات الراقية وكذلك فى تخليق الجبـــريللينات فـــإن التأثيـــرات الضارة على النباتات قليلة . الخطوات العديدة التى تحفز بالإنـــزيمات المخـــتلفة تعتبر أهداف مؤثرة للعديد من المواد الفعالة بيولوجيا ومازالت فى

انـتظار مـن يكتشـفها . يوجد الكثير من المبيدات الفطرية التى تثبط الارجوستيرول فى Khambay and Bromilow عام ٢٠٠٠ ، Koller عام ١٩٩٢ .

٢ – مبيدات الحشائش التى تثبط تخليق الأحماض الأمينية

مبيدات الحشائش التى تثبط الإنزيمات الهامة فى تخليق الأحماض الأمينية تمثل ٢٨ % من مبيدات الحشائش الموجودة فى الأسواق . توجد ثلاثة إنزيمات مشتركة فى العملية : الإنزيم الذى يضيف فوسفواينول بيروفات إلى شيكيمات – ٣- فوسفات فى المسار الذى يـؤدى إلى المركبات العطرية ، الإنزيم الذى يعمل الجلوتامين من الجلوتامات والأمونيا ، الإنزيم الشائع الأول فى التخليق الحيوى الأحماض الأمينية ذات السلسلة المتشعبة .

٢-١- كيفية إحداث فعل الجليفوسات : الأحماض الأمينية تربتوفان ، فينيل الانين ، تيروسـين من منتجات مسار حامض شيكيميك Shikimik acid . يوجد هذا المسار فى النباتات والعديد من الكائنات الدقيقة ولكن غائب تماماً فى الحيوانات التى تكتسب الحمض الأمينـى العضـوى فـى غذائها . على العكس فإن النباتات يجب أن تنتج هذه الأحماض الأمينـية الضرورية حتى تستطيع البقاء والتكاثر . تركيب الحلقة العطرية مطلوب كذلك لتخلـيق التتراهيدروفولات واليوبيكنيون وفيتامين K وهى مواد ضرورية للنباتات وصور الحـياة الأخـرى. العامـل المرافق تتراهيدروفولات مطلوب للتخليق الحيوى للأحماض الأمينية جلايسين ، مثيونين والسيرين والأحماض النووية . تراكيب الحلقة العطرية توجد فى العديد من النواتج الثانوية النباتية مثل الأنثوسيانيات واللجنين . هورمون النمو النباتى الهـام اندول أستيك أسيد ينتج من التربتوفان . أكثر من ٣٥% من الكتلة الجافة فى النبات تنتج من مسار حامض شيكيميك . ليس مستغرباً أن واحد على الأقل من الكيميائيات يعمل اختيارياً على النباتات عن طريق تثبيط هذا المسار الموجود . من المثير للدهشة أن واحد فقـط مـن هذه المركبات وجدت فائدته كمبيد حشائش . هذا المبيد المسمى جليفوسات قدم لأول مـرة عـام ١٩٧١ بواسطة Monsanto وتأكدت فائدته الكبيرة . ولو أن العديد من علمـاء البيـئة ورجـالات التوكسـيكولوجى أجروا العديد من البحوث لإلقاء الضوء عن تأثيراته الجانبية فإن هذا المبيد العشبى مازال ينظر إليه على أنه آمن . من المثير للدهشة أن التأثيـر كمبـيد عشبى للجليفوسات عرف قبل استكمال معرفة مسار حامض شيكيميك تداخل هذا المركب مع تخليق الحامض العطرى وجد بعد دخوله كمبيد عشبى . لقد وصف الـباحث Jaworski (1972) تثبيط التخليق الحيوى للحمض الأمينى العطرى النباتى عام ١٩٧٢ بيـنما قـام العـالم Amrhein et el. (1980) لأول مـرة موقـع إحداث الفعل المتخصص عام ١٩٨٠ .

الإنـزيم المسـتهدف هـو 5- enolpyru voylshikimate – 3 phosphate synthase ويختصر (EPSPS) . الإنزيم يحفز ويساعد التفاعل بين Shikimate – 3 –

phosphate أو (S3P) ولافوسفوإينول بيروفات (PEP) . لقد أوضح الباحث Jaworsky (1973) أنه عندما حفظت حشيشة البط مع الجليفوسات الذى أضيف للوسط توقف النمو تماما . إذا أضيف شيكيمات أو شيكيمات – ٣ – فوسفات أو مركبات أخرى مع الجليفوسات سوف تظل الحشيشة بدون نمو . ولكن إذا أضيفت Prephenate , Chorismate أو الأحماض الأمينية فينيل الانين ، تيروسين ، تربتوفان يتوقف التأثير التثبيطى للجليفوسات تماما .

جميع إنزيمات EPSPS's فى النباتات والفطريات ومعظم البكتريا تم عزلها وتوصيفها واتضح أنها جميعا تثبط بواسطة مبيد الحشائش جليفوسات ولكن إنزيمات EPSPS من المصادر المختلفة لها حساسية مختلفة . ارتباط الجليفوسات تنافس مع الوسيط فوسفوانيول بيروفات ولكنه يرتبط بالإنزيم فقط بعد أن يكون الإنزيم معقد مع وسيط آخر هو سيكيمات – ٣ – فوسفات . الإنزيمات النباتية تثبط بواسطة تركيزات أقل من ١ ميكرومول جليفوسات . بعض الإنزيمات الأخرى فى مسار شيكيميات تثبط كذلك ولكن مع تركيزات أعلى آلاف المرات . إذا أدخلت الجينات التى تشفر للكثير من إنزيمات EPSPS's التى تتحمل الجليفوسات فى النباتات الحساسة فإنها تصبح أكثر تحملاً لمبيد الحشائش هذا . تتابعات الأحماض الأمينية لإنزيمات EPSPS's من المصادر المختلفة (ايشيرشيا كولاى ، الطماطم ، البيتونيا) متشابهة جداً . بين النباتين وصلت التشابه لأكثر من ٩٣% وبين البيتونيا و E.coli وصل التشابه إلى ٥٥% بينما كان التشابه بين الاسبرجيلليس والاى – كولاى أقل من ٣٨% . الإنزيم المستهدف والإنزيمات الأخرى فى مسار شيكيمات تقع على البلاستيدات الخضراء فى الخلايا النباتية EPSP يخلق فى السيتوبلازم كإنزيم مسبق Preenzyme الذى له ذيل إضافى من ٧٢ حمض أمينى هام فى نقله إلى الكلوروبلاست ولكن هذا الذيل يستبعد عندما يكون الإنزيم فى الداخل . من المثير للاهتمام أن الجليفوسات بتركيز ١٠ ميكرومول يثبط استيراد أو نقل EPSP's فى الكلوروبلاست .

من الطبيعى أن تتم دراسة التفاعلات المشتركة فى تخليق إنزيمات EPSPS's وتثبيطها بواسطة الجليفوسات باستفاضة وقد نشرت آلاف الأبحاث فى هذا الخصوص . بالرغم من هذه الدراسات الضخمة إلا أن الجليفوسات فقط هو المبيد الوحيد الذى وصل للاستخدامات التجارية . العديد من المركبات الأخرى التى تثبط إنزيم EPSPS وغيرها من الإنزيمات الهامة فى مسار شيكميات معروفة ولكن لا يوجد أى منها لها تأثير مناسب كمبيد عشبى . لذلك فإن الموقف مختلف تماما وكثيرا عن المبيدات التى تثبط EPSPS عما هو الحال مع العديد من المجاميع الأخرى من مثبطات الإنزيمات التى تستخدم كمبيدات مثل المبيدات الحشرية التى تثبط الأسيتايل كولين إستريز والتى تكون مئات عديدة من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية فى الاستخدامات الجارية . على العكس

مع العديد من مبيدات الحشائش ذات التأثيرات الملامسة فإن أعراض الضرر على النباتات مـــن جراء استخدام الجليفوسات تتطور ببطء . حدوث الموت قد يتطلب أيام عديدة وحتى أســـابيع . الجليفوســـات ينـــتقل عبر اللحاء خلال النبات ولكنه يميل للتراكم فى المناطق المرســـتيمية . مـــن الأعراض الأكثر شيوعاً بعد المعاملة بالجليفوسات فقد اليخضور أو Chlorosis أو الابيضـــاض متبوعاً بالنكرزة . أعراض الضرر تتمثل فى تشوه ونكرزة المزستيمات بما فيها الريزومات ونبتة النباتات المعمرة .

الرســـم يوضـــح مســـار الشـــيكميات إلـــى كوريسمات والخطوة التى تثبط بواسطة الجليفوسات .

COO^-, HO, OH, H, HO, H — shikimate — ATP → ADP — COO^-, $^{2-}O_3PO$, OH, H, HO, H — shikimate-5-phosphate — OPO_3^{2-}, $CH_2{=}CCOO^-$ phosphoenol-pyruvate — glyphosate inhibition — COO^-, O_3PO, CH_2, $OCCOO^-$ + P_i, H, HO, H — 3-enolpyruvoylshikimate-5-phosphate → COO^-, CH_2, $OCCOO^-$, H, HO, H — chorismate

٦-٢- انهـــيار الجليفوسات **Degradation of glyphosate** : الرابطة كربون – فوسفور (C-P) فى الجليفوسات ليست شائعة فى الجزئيات الحيوية وبدلاً من ذلك تقوم بعـــض أنواع البكتريا بتكسيرها بسهولة . فى النباتات يكون الجليفوسات ثابت نسبياً ولكن الكائنـــات الدقيقة تقوم بتكسير وهدم المركب إلى نتروجين بسيط ونواتج تمثيل نتروجينية كمـــا أن العديـــد من هذه الكائنات الدقيقة تستخدم المركب كمصدر للفوسفور . من مسار الانهـــيار الأكثر أهمية يكون من خلال تكوين حامض أمينو ميثيل فوسفونيك (AMPA) متـــبوعاً بانقسام AMPA إلى فوسفات غير عضوى وميثيل أمين . الكائنات الدقيقة مثل

أرثروباكتــر أتروســيانيوس وأنــواع بسيدوموناس من الهادمات الهامة . الجلايوكسالات Glyoxalate يمثل بعد ذلك فى مسار الجليوكسالات . الرابطة C – P فى الجليفوسات قد تتكسر بواسطة إنزيم جليفوسات ليبز فى بعض الكائنات الدقيقة .

$$^{-}O-\overset{O}{\underset{O^{-}}{P}}-CH_2-\overset{+}{N}H_2-COO^{-} \xrightarrow{O_2} {}^{-}O-\overset{O}{\underset{O^{-}}{P}}-CH_2-\overset{+}{N}H_3 + \underset{COO^{-}}{CHO}$$

glyphosate → aminomethyl-phosphonic acid + glyoxylate

۲-۳- الاختيارية **Selectivity** : الاختيارية بين الحيوانات والنباتات للجليفوسات عالية بشكل متناهى ولو أن الفوسفوانيول بيروفات تعتبر مادة وسيطة للعديد من الإنزيمات فـــى النباتات والحيوانات . هذا ولو أن الجليفوسات لا يقوم بتثبيط إنزيمات أخرى بخلاف EPSPS وهـــو غيـــر موجود على الإطلاق فى الحيوانات . بالرغم من أن الجليفوسات عبارة عن معدن مخلبى فإن هذه الخاصية لا تلعب دوراً فى عملية التثبيط وهو ليس مثبط عـــام للإنزيمات التى تتطلب معادن . ولو أن الجليفوسات يقوم بتثبيط إنزيمات EPSPS مـــن كائنات مختلفة كثيرة فإنه يمكن الحصول على اختيارية عالية بين النباتات . كما ذكر قـــبلا فإن حساسية EPSPS من المصادر المختلفة تختلف بشكل ملحوظ وواضح . بعض البكتـــريا (مـــثل أجروباكتيـــريوم توميفيســـيانس) فيها إنزيمات EPSPS غير حساسة للجليفوســـات ولقـــد تـــم هندســـة أصـــناف فول الصويا والقطن كى تصبح غير حساسة للجليفوسات عن طريق إدخال جين EPSPS الناجح فى بكتريا الأجروباكتيريوم . نباتات بنجـــر الســـكر التى تتحمل الجليفوسات تحمل بالإضافة إلى هذا التركيب المهندس وراثيا جـــين بكتيـــرى يشفر للإنزيم الذى يحطم الجليفوسات . النباتات المتحولة وراثياً لم تظهر تأثير ضار خطير من معاملة الجليفوسات ومن ثم فإن مبيد الحشائش هذا يمكن أن يستخدم دون أن يحدث تأثيرات ضارة على النباتات .

الجليفوسات يذوب فى الماء ولا يذوب فى الشموع والليبيدات . الامتصاص وحساسية النباتات ذات الكيوتيكل الشمعى قليل . بالإضافة إلى ذلك يحدث فقد لنشاط الجليفوسات فى التـــربة مـــن خـــلال تكـــوين أملاح غير ذائبة مع معادن الأرض وتفيد هذه الخاصية فى الاســـتخدام الاختيارى . عندما يستخدم المركب خلال أشهر الصيف فإن الأزهار الربيعية الساكنة لا تتأثر وسوف تنبثق وتخرج فى السنة التالية .

فى عام ١٩٩٥ تم بيع ما يقارب ١,٧ بليون دولار من الجليفوسات . السوق العالمى الكلى لمبيدات الحشائش يقدر بأربعة عشر بليون دولار أمريكى . هذا المبيد العشبى حقق حوالـــى ١٢% مـــن السوق العالمى لمبيدات الحشائش . لقد مر أكثر من ٣٠ سنة منذ أن ظهرت التأثيرات الضارة للجليفوسات على النباتات . ومازال مبيد حشائش هام ومفيد من خلال استخدام النباتات المهندسة وراثياً المقاومة له . ما إذا كان هذا التكتيك سيقبل أخلاقيا ومـــدى ملائمـــته للبيـــئة الكيميائية والتنوع الحيوى مازال محل تساؤل . الجدل حول هذا الموضوع سوف يستمر لحقبة زمنية أخرى .

٢-٤- كيفية إحداث فعل الجلوفوسينات : الجلوتامين سينسيز (GS) إنزيم هام فى تمثـــيل النتـــروجين والتنفس الضوئى فى النباتات . فى الحيوانات يعتبر هذا الإنزيم ذات أهمـــية خاصـــة بسبب أن الجلوتامات عبارة عن ناقل عصبى Neuro transmitter يفقد نشـــاطه خلال التحول إلى الجلوتامين بواسطة الجلوتامين سينسيز . بالتبعية فإن مثبطات الجلوتامـــين سينسيز قد تكون سامة للنباتات والحيوانات . الإنزيم من سيتوسول النبات أو الكلوروبلاســـت أو البكتريا أو الثدييات يختلف فى مكون الحمض الأمينى ولكن الأحماض الأمينية الثلاثة عشر التى يعتقد أنها تكون الموقع النشط الفعال متماثلة Identical . لذلك لا يوجد سبب مسبق يدعو للاعتقاد بأن الاختيارية الكبيرة بين الحيوانات والنباتات وجدت مع مثبطات الجلوتامين سينسيز ولا يصعب فهم أن هذه المواد يجب أن تكون سامة . هذا ولـــو أن كيفـــية إحداث الفعل الواقعية والتأثير الحرج الذى يسبب الموت ليس من السهل الوقـــوف عليها وفهمها . الأمونيا سامة للخلايا لأنها تعمل كمواد غير محدثة للازدواجية Uncouplar وتحـــدث خلـــل فى الوظيفة الطبيعية للغشاء . المستوى العالى من الأمونيا الـــذى يحـــدث مـــن جـــراء تثبيط إنزيم الجلوتامين سينسيز قد يساهم كثيراً فى السمية . بالإضافة إلى ذلك فإن التثبيط يسبب نقص شديد فى الحزم الحرة للجلوتامين ، جلوتامات ، أسبرتات ، الانين ، سيرين ، جلايسين لأن جميع هذه الأحماض الأمينية تصنع من حمض الكيـــتو المقابل من خلال تفاعلات نقل الأمين مع الجلوتامات . هذه العملية ضرورية لبناء البروتينات وللعديد من العمليات الأخرى .

تـــوجد مستويات عالية من الجلايوكسلات وهى بادىء الجلايسين والتى تثبط الإنزيم المسئول عن تثبيت ثانى أكسيد الكربون (ريبولوز – ٥,١ – بيس فوسفات كربوكسيليز). هذا قد يكون التتابع الأكثر خطورة فى تثبيط سينسيز جلوتامات والسبب فى الفعل السريع لمبيد الحشائش هذا . عندما تتوقف عملية تثبيت ثانى أكسيد الكربون بينما طاقة الضوء ما تـــزال تحصـــد فإنه تتكون شقوق حرة بالإضافة إلى ذلك فإن تمثيل النترات -NO3 إلى الجلـــوتامات تـــتطلب مدخل كبير من الالكترونات اثنان لاختزال النترات إلى نتريت من

نيكوتـين أمـيد – أدينين داينيوكلوتيد (NADH) وستة لاختزال النتريت إلى أمونيا (من الفيريدوكسين المختزل) واثنان (من الفيريدوكسين) لغرس الأمونيا لعمل الجلوتامات من الجلوتامـين و ٢ – أوكسوجلوتومات . التفاعل الأخير يتطلب جزىء واحد من أدينوزين تـراى فوسـفات (ATP) . إذا ما كان الضوء مازال يمتص فإن الالكترونات تنساب فى المـاء عبـر الكلوروفيلل إلى الفيرويدوكسين ولكنها لاستخدام لإنتاج الجلوتامين ولكنها قد تكون متاحة لعمل الشقوق الحرة Free radicals .

مـن أفضـل المثبطات المعروفة الجلوفوسينات والميثيونين سلفوكسامين (NSO) . البـيلانوفوس والتراى الافوس والفوسالامين سواء تنتج بواسطة مختلف الاستربتومايسيس والبكتـريا الأخـرى . المـركبات ليست مثبطة للجلوتامات سينسيز كما هى ولكنها تقوم بتحلـيل الفوسفينوترايسـين (PPT) . الجلوفوسـينات هو الطرز المخلق من PPT وهو مخلـوط مـن صور L , D . يلاحظ أن هذه المواد تستخدم لإنتاج الجلوتامين فإنها تكون ميسـرة لعمـل الشـقوق الحرة . يلاحظ أن هذه المواد ذات روابط مباشرة بين الفوسفور والكـربون وهـى نادراً ما توجد فى المركبات الطبيعية . لم تخلق مركبات حتى الآن لها مقدرة تثبيطية على PPT أو لها تأثير أبادى مقارن على الحشائش .

لقد كان أول مثبط للجلوتامين سينسيز هو L- MSO . المركب قد يخلق ولكنه يوجد كـذلك فـى قلـف شـجرة Cnestis glabra ويطلـق عليه فى بعض الأحيان جلابرين Glabrin . يسـتخدم المـركب فى بحوث الكيميائية العصبية Neurochemical كمثبط للجلـوتامات سينسـيز الـذى يوقف تأثير الجلوتامات كناقل عصبى . العديد من مثبطات الجلـوتامات سينسيز الأخرى التى خلقت وجدت فى العديد من الكائنات الدقيقة المختلفة . هذه المركبات فى الغالب تكون فوسفينوترايسين مرتبطة بسلسلة الببتيد . من هذه المبيدات العشبية البيلافوفوس . المركب ينتج بواسطة ستربتومايسيس هيجروسكوبكس خلال عملية التخمـر . المـركبات تنـتقل فى اللحاء والخشب وتمثل فى النباتات إلى جلوفوسينات . المركب غير سام للحيوانات المائية وله سمية منخفضة جداً على الثدييات وينظر إليه على أنه غير محدث للتأثيرات الطفرية أو التشوهات الخلقية Teratogenic .

الشـكل يوضـح الخطوات التى تحفز بواسطة إنزيم سينسيز جلوتامين والتشابه فى التركيب بين حامض الجلوتاميك و MSO وجلوفوسينات .

glutamic acid

MSO

glufosinate

ATP

ADP

NH_3

P_i

bilanafos

٢-٥- مثبطات إنزيم أسيتولاكتات سينسيز Acetolactate synthase :

يوجدعدد كبير من مبيدات الحشائش التى تعمل من خلال تثبيط إنزيم أسيتولاكتات سينسيز (ALS) دخلت إلى الحيز التجارى . هذه المبيدات تنتمى إلى أربعة مجاميع كيميائية : سلفونيل يوريا (٢٣) ، ترااى آزولوبيريميدينات (٢) ، ايميدازولينونات (٥) والبيريميدنيلوكس بنزويك (٣) . (عدد المواد الفعالة موجودة بين الأقواس وهى مأخوذة

من The pesticide Manual كذلك فإنه فى هذه الحالة تم تطوير مبيدات حشائش فعالة (مثل كلورسلفيورون) قبل معرفة مكان إحداث الفعل .

sulfonylureas

pyrimidinyloxybenzoic acid

triazolopyrimidines

imidazolinones

Chemical structures found in acetolactate synthase inhibitors from commercial herbicides

بعض التراكيب الكيميائية فى مثبطات الأسيتو أستيات سينسيز من المبيدات العشبية التجارية

بعض هذه المثبطات متناهية الفاعلية وأقل من ٢ جرام / هكتار قد يحقق مكافحة فعالة للحشائش . قد تستخدم هذه المركبات قبل أو بعد الانبثاق . السمية على الكائنات الحية الراقية الأخرى منخفضة جداً بسبب التخصصية العالية كمثبطات لإنزيم لا يوجد فى

الحشـــرات والثدييات والحيوانات الأخرى والتى يجب أن تحصل على الأحماض الأمينية متفـرعة السلســلة عــن طـريق الغــذاء .الكلورسلفيرون كمثال له Ki حوالى ٠,٠٠٤ ميكــرومول إنزيم أسيتوهيدروكسى أسيد سينسيز ويعطى ٥٠% خفض فى نمو الذرة عند ٠,٨ جـم / هكــتار . الســمية المتناهــية للكلورسلفيرون على بادرات البسلة أو النباتات الأخـرى يمكــن إبطالها إذا أضيفت أحماض الفالين أو الليوسين والايزوليوسين للوسط . الفينــيل الانين والثريونين لا تملك هذا التأثير . العرض الأول لتثبيط أسيتولاكتات سينسيز يتمــثل فــى إيقــاف النمو . يحدث تثبيط الانقسام الخلوى فى القمم النامية لجذور البسلة بواسطة الكلورسلفيورون . لقد حدثت تأثيرات متشابهة بمثبطات أخرى لإنزيم أسيتولاكتات سينسيز (مثل ايمازابير) على نظم أخرى (بادرات الذرة) .

thiamine pyrophosphate (TPP)

\+

CH_3CCOO^- pyruvate

CO_2

pyruvate

CH_3CCOO^- CH_3C-TPP (OH)

inhibitors

α-acetolactate

٣- مثبطات تخليق الكيتين Inhibitors of chitin synthesis

الكيتـين يلى السليلوز من أكثر السكريات العديدة وفرة فى الطبيعة ولكنه يتوز ع فقط فـى مفصليات الأرجل والفطريات ولا يوجد أو يغيب فى النباتات والثدييات . الكيميائيات التى تتداخل مع التخليق الحيوى للكتين قد تكون بداية وأوليا مبيدات اختيارية ممتازة . هذه المـركبات تعمـل فـى الحشرات فى مرحلة التطور Metamorphosis أو التشكل عن طـريق مـنع عملـية الانسـلاخ العادية ومن المحتمل ألا تضر بالحشرات البالغة . هذه المـركبات تمـثل فـوائد مقـيدة بالمقارنة بالسموم العصبية . هذه المركبات تكون سامة للقشـريات وغيـرها مـن مفصليات الأرجل التى فيها هيكل كيتينى . نفس المركبات أو الشـبيهة بها تكون سامة لكلا الفطريات ومفصليات الأرجل ولكنها غير سامة للمخلوقات الأخرى . لذلك تعتبر هذه المركبات ممتازة فى برامج الإدارة المتكاملة لمكافحة الآفات .

لقـد وجدت ثلاثة سلاسل من المركبات التى لها هذه الطريقة من إحداث الفعل هى : بولـى أوكسـين B ، دايفلو بنزيرون ، ببروفيزين . الدايفلوبنزيرون ينتمى إلى مجموعة البنزويل يوريا Benzoylureas .

مـن الغريب أن النشاط الابادى لمركبات البنزويل يوريا ضد الحشرات اكتشفت من تغييـر اتجاه البحوث نحو مبيدات الحشائش . لقد تم اختيار مشتقات دايكلوبينيل مع بعض التشابه مع مبيدات الحشائش من مجموعة اليوريا . لقد لاحظ الباحث Daalen ومعاونـوه (١٩٧٢) فـى هولـندا أن المـركب Du 19111 تحت ظروف معينة شديد الفاعلية ضد يرقات الحشرات . دراسات لاحقة كشفت النقاب عن أن يرقات البعوض الشديدة الحساسية لهذا المركب . الذباب المنزلى البالغ وخنفساء كلورادو البطاطس والمنّ لم تتأثر بالمركب . بالرغم من حقيقة أن المركب Du 19111 يرتبط كيميائيا بمبيدات الحشائش دايكلوبينيك والديـورون فانه لم تلاحظ أية تأثيرات جانبية ضارة على النباتات Phytotoxicity كما كانـت السـمية على الثدييات منخفضة جداً . مع العديد من الحشرات كان الموت مرتبط بعملية الانسلاخ وقد وجد أن سلاسل من المركبات الأخرى لها نفس التراكيب . لقد كانت طريقة إحداثها للفعل كمثبطات لتخليق الكيتين عرفت بشكل رائع بواسطة الباحثان Hajjar and Casida (1974) ولكن الميكانيكية الفعلية كانت مازالت غير معروفة . لقد قام هذان الباحـثان بعمـل غـرف صغيرة من بطن حشرة بق حشيشة اللبن البالغة حديثة الخروج وملـئها بخليط تفاعل يحتوى على الجلوكوز المعلم إشعاعيا ^{14}C-glucose . بعد ذلك تم تطوير دخول النظير المشع فى الكيتين غير الذائب . تم مقارنة مقدرة البنزويل فينيل يوريا الاحلالـية علـى تثبـيط الجلوكوز ^{14}C مع سميتها على حوريات العمر الخامس لحشرة O.Fasciatus . لقـد كـان الارتباط جيد جداً . من المثير للدهشة أن الدايفلوبنزيرون أو المـركبات الأخرى فى هذه المجموعة لم تثبط دخول يوريدين دايفوسفات – ن – أسيتايل جلوكوسامين أو ن – أسيتايل جلوكوسامين (أو الجلوكوز) فى الكيتين فى نظم خالية من

الخلايـــا للكيتـــين سينســـتيز ولكنها كانت مثبطات قوية فى الأنسجة أو النظم الخلوية من الصراصير حديثة الانسلاخ (Nakagaw et al., 1993) .

٣-١- المبـــيدات الحشـــرية : لقـــد تم وصف عشرة مبيدات حشرية من مجموعة البنزويل يوريا فى The pesticide Manual بواسطة Tomlin , 2000 .

dichlobenil and diuron

DU19111

diflubenzuron

لقد تم تخليق مبيدى الحشائش Cichlobenil والديورون معا للحصول على مبيدات عشبية سوبر وبدلاً من ذلك أصبحت هذه المركبات نقطة بداية لمبيدات حشرية جديدة .

مـــركب ببروفيـــزين Buprofezen ســـم متخصـــص لحشرات متجانسة الأجنحة Homoptera ولكن كيفية إحداثه للفعل غير معروفة . نتناول هذا المركب فى هذا المقام لوجـــود احتمال أنه يتداخل مع الانسلاخ او تخليق الكيتين بطريق أو بآخر . المركب يقوم بتثبيط نشوء الجنين Embryogenesis وتكوين النسل فى بعض الحشرات مع التركيزات المخـــتلفة (Ishaaya , 1992) . لقد تم تسويق المركب كايرومازيل Cyromazil لأول مـــرة عـــام ١٩٨٠ علــــى أنه منظم نمو حشرى . يرقات الحشرات خاصة يرقات الذباب تطور مواضع ضرر فى الكيوتيكل قبل أن تموت .

buprofezin cyprodonil

مـــن الصفات المميزة أن سمية هذه المركبات على الثدييات والأسماك منخفضة جدا ولها قيم عالية لحد التناول اليومى المقبول (ADI) . لقد جهز الباحث Tripathi ومعاونوه (٢٠٠٢) استعراض مرجعى عن المبيدات الحشرية التى تثبط تخليق الكيتين تتضمن ١٥٦ مرجع .

٣-٢- المبيدات الفطرية : كما ذكر أعلاه فإن المبيدات الحشرية تثبط تخليق الكيتين بشـــكل غيـــر مباشر ومن ثم لا تفيد كمبيدات فطرية . البولى أوكسينات مشتقات تركيبية للـــيوريدين دايفوســـفات – ٢ – اســـيتاميدو –٢– ديوكسى – دى – جلوكوز وهى المادة الوســـيطة لإنزيم كيتين سينستيز وتثبيط دخول أو غرس ٢ – أسيتاميدو –٢– ديوكسى – دى – جلوكـــوز فـــى الكيتـــين . ينتج المركب بواسطة تخمر ستربتومايسيز كاكاوى من الصنف أسويستيز . لقد استخدم المركب ضد فطريات البياض الدقيقى فى التفاح والكمثرى وللعديد من الأغراض الأخرى . السمية على الثدييات منخفضة جداً ومستوى التأثير غير الملاحـــظ (NOEL) فى الجرذان يساوى ٤٤٠٠٠ مللجم / كجم فى الغذاء مع دراسات ســـنتان . المركبات التى تثبط إنزيم الكيتين سينستيز من الحشرات ولكنها غير سامة على الحشرات فى الداخل In vivo .

polyoxin B

UDP-glucosamine — the substrate for chitin synthase, drawn to show its similarity to polyoxin B

٤ - مثبطات إنزيم كولين إستريز Inhibitors of cholinesterase

الغالبية العظمى من المبيدات الحشرية سموم عصبية . هدف معظم هذه المركبات هو إنــزيم يســمى الأســيتايل كولين استريز (AchE) . فى هذا المقام سوف نقوم بوصف الإنزيم ومسارات تثبيطه بالتفصيل بسبب أنه لا يوجد إنزيم آخر تحققت لدينا معلومات عنه مــثل هذا الإنزيم خاصة العلاقة بين التركيب والنشاط والفاعلية . المبيدات الحشرية التى تثبط إنزيم الكولين استريز وغازات الحروب والإنزيمات المستهدفة كانت الهدف فى العديد من الدراسات المكثفة لسنوات عديدة .

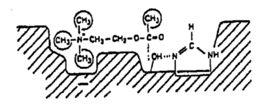
٤-١- إنــزيم الأسيتايل كولين إستريز Acetylcholinesterase : إنزيم الكولين اســتريز يقوم بعمل أو مهمة بسيطة : الإنزيم يقوم بالتحلل المائى لوسيط الأسيتايل كولين وهــو استر يتحرر عندما تنتقل النبضة العصبية من خلية عصبية إلى خلية عصبية أخرى ومــن خلــية عصــبية إلى العضلة أو إلى خلية صماء . لقد وجد إنزيم الأسيتايل كولين استريز بتركيزات كبيرة خلال الجهاز العصبى فى معظم الحيوانات ولكنه يوجد كذلك فى العديــد من الأنسجة غير العصبية . وظيفة الإنزيم فى غير الجهاز العصبى غير معروفة ولكــن وجوده فى كرات الدم الحمراء مفيد فى الغالب للعاملين فى توكسيكولوجيا المبيدات بسبب سهولة الحصول عليه Accessibbe . مسئولى الصحة يستطيعون قياس نشاط إنزيم

AchE فى كرات الدم الحمراء وكذلك الإنزيم المرتبط به بيوتيريل كولين إستريز Bu) ChE) فى البلازما المأخوذة من المشتغلين بالمبيدات . إذا كان مستوى الإنزيمات أقل من الحد الحرج يتم استبعاد العاملين عن الشغل حتى يعود المستوى الإنزيمى للمعدل الطبيعى وتغييـــر البيـــئة التى يعملون فيها بما يقلل التعرض للمبيدات . لقد درست خصائص إنزيم AchE بالتفصيل وموقع الإنزيم النشط وخصائص التحفيز والوظيفة الفسيولوجية للفعل . مـــن أفضـــل مصـــادر الإنـــزيم الأعضـــاء الكهربية للسمك الرعاش أو الثعبان الكهربى Electrophorus electricus وكـــذلك السمك طويل الذيل (Jorpedo marmorata) skate . مـــن السهل قياس نشاط الإنزيم مع الأسيتايل كولين كوسيط كيميائى Substrate يـــتم انفـــراد وتحريـــر الثيوكولـــين Thiocholine ويقـــاس باســـتمرار فـــى جهـــاز الاســـبكتروفوتوميتر بواســـطة إضـــافة جوهر كشاف Stp . الأسيتايل كولين استريز فى الـــبداية إنزيم مرتبط بالغشاء ولكن يسهل استخلاصه من الأغشية بواسطة محاليل منظمة تحتوى على مواد منظفة . أظهر الطرد المركزى للأنسجة العصبية من المصادر المختلفة أن معظم الإنزيمات ترتبط بأغشية العقد العصبية Synaptic فى الجهاز العصبى ولو أن الإنـــزيم يـــوجد كـــذلك فـــى العديـــد من سوائل الجسم . هيموليمف رخويات بلح البحر Mussels تحـــتوى على إنزيم AchE غير مرتبط بالغشاء . سم الثعبان مصدر غنى جداً بإنزيم AchE .

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2\overset{\bullet}{\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}}-CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

acetylcholine

الجـــزء الأكثـــر أهمية فى الإنزيم هو الموقع النشط حيث يرتبط به الاسيتايل كولين والعديـــد مـــن المثبطـــات الأخـــرى . النمـــوذج الكلاسيـــكى موضح فى الشكل (٦-٣) (Nachmansohn and Wilson ، ١٩٥١) . مازال مقيداً ولو أنه ليس صحيح تماما . يشـــير الـــنموذج إلى أن الأسيتايل كولين استريز يحتوى على تحت موضعين فى الموقع النشط هما الموقع الاسترانى Esteratic والموقع الأنيونى Anionic . بسبب أن الأسيتايل كولين استر حيث الجزء الكحولى (كولين) يحمل شحنة موجبة فإن هذا الجزء يبحث عن موقـــع انيونى بينما وجد أن رابطة الاستر سوف تتفاعل مع الموقع الاستراتى . يعتقد أن الموقع الاستراتى يماثل تحت الموضع المحفز فى إنزيمات تحلل مائى هيدروليزيس أخرى مع الحمض الأمينى سيرين فى موقعه النشط الفعال .



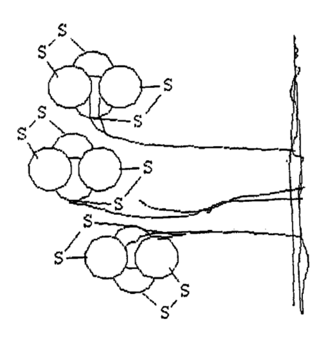
شكل (٦-٣) : النموذج الكلاسيكى للموقع النشط لإنزيم استيايل كولين استريز

حديــثا تــم اقتراح نموذج أكثر كمالا (Axelsen e al., 1994 ، Koellner et al.,2000 ، Sussan et al., 1991) بيــنما قــام الــباحث Silver , (1974) فــى مونوجــراف ٦٠٠ صــفحة بوصف الدور الحيوى لإنزيمات الكولين إستريــز المعروفة آنــذاك ، بقايا الأحماض الأمينية سيرين وهسيتدين والجلوتامات مازل ينظر إليها على أنها الأكثر أهمية فى التحليل المائى . هذه الأحماض الأمينية تقع بالقرب من قاعدة جيب قريب يسمى الموقع الفعال جورج Active site gorge وهو ذات عمق ٢٠ أنجستروم . جدار هــذا الجــورج مبطنة بحلقات من ١٤ من البقايا العطرية والتى يمكن أن تساهم بأكثر من ٦٨% مــن ســطحها . يــنفذ هذا الجورج لنصف الطريق فى التركيب ويستعرض بعيداً بالقــرب مــن قاعدته . الموقع الفعال جورج يملأ بعد ٢٠ جزىء ماء التى فيها قليل من التناســق فــى روابــط الأيدروجين . لذلك فإن بعض من هذه الجزئيات يمكن أن تتحرك بســهولة ويمكــن إحلالها بالوسيط الداخل . جزىء الأسيتايل كولين فى الواقع كبير جداً لــيدخل الجورج . ولكن العلماء يعتقدون بأن الجزء الأضيق من الجورج رنين ذات حجم كبيــر ومــن ثم يجعل من الدخول وضعاً ممكناً خلال فترات قصيرة من الوقت . الموقع المميــزة للكولين يكون بالقرب من الفتحة ويتضمن السلسلة الجانبية من الأحماض الأمينية تــربتوفان والفينــيل الانــين . من خلال الدراسات التى استخدم فيه سلاسل من الأسيتايل كولــين الكاتيونــية وغير المشحونة فإنه تحت الموقع الأنيونى فى الحقيقة ظهر أنه غير مشحون وهو محب للدهون Lipophilic وليس أنيونى . تحت الموقع الأنيونى هذا يربط المجمــوعة الرباعية المشحونة من شق الكولين فى الأسيتايل كولين وكذلك المواد الأخرى ذات الارتــباط الرباعى مثل الايدريفونيوم و ن – ميثيل لاكريدينيوم التى تعمل كمثبطات تنافســية . الأوكسيمات الرباعية والتى تعمل فى الغالب كمضادات تسمم فعالة ضد التسمم ترتبط كذلك بواحد أو أكثر من تحت الوحدات للمركز التحضيرى بينما AchE له واحد أو

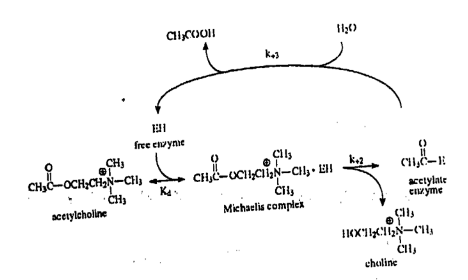
أكثـــر مـــن مواقع الارتباط الإضافية للأسيتايل كولين وغيرها من الارتباطات الرباعية . ارتـــباط الوصـــلات Ligands يؤدى إلى تثبيط غير تنافسى . الأسيتايل كولين عند التركيز العالى يقوم بتثبيط التحلل المائى الخاص به هو نفسه .

عندما يؤخذ فى الاعتبار التركيب المعقد والمراحل العديدة فى دورة التحلل فإن إنزيم AChE يملـــك نشاط عالى متميز . المواد الوسيطة ومعظم المثبطات يجب أن تستقر فى الجـــورج الضيق محدثة أسللة لبقايا السيرين. مجموعة الأسيل يجب أن يحدث لها إحلال بواسطة جزء من جزىء الماء ويجب على الكولين وحمض الخليك الهروب عن الجورج . البـــناء الخارجـــى للإنزيم معقد كذلك (الشكل ٦-٤) . مجاميع الأربعة تحت وحدات تـــرتبط بالكولاجـــين شبيه الذيل . الصـــورة الأكثر تعقيداً تمتلك ١٢ تحت وحدة وتوجد فى العضـــو الكهربـــى فـــى السمك الكهربى وفى عضلات الفقاريات . الذيل مرتبط بالسطح الخارجـــى للغشـــاء مـــا وراء العقدة العصبية . فى الأعضاء الأخرى فإن تحت الوحدات المســـاعدة فـــى التحليل ترتبط معا فى تركيب أقل تعقيداً (Chatonnet et al.,1991 , Chatonned and Lockridge , 1989) .

دعـــنا ننظر لحركيات التفاعل بين الإنزيم والأسيتايل كولين تبعاً للباحث Aldridge وغيرهم من العاملين الأوائل (Aldridge and Reiner , 1972 , O, Brien , 1978) .



شـــكل (٦-٤) : نموذج مبسط لإنزيم الأسيتايل كولين استريز فى الفقاريات المرتبط فى الغشاء لفوق العقد العصبية . كل دائرة تمثل وحدة تحفيز .



الأسـيتايل كولـين يـتفاعل مع الإنزيم (EH) ويكون ما يعرف بمعقد ميخائيلس . مجمـوعة الأسـيتايل تـتفاعل مع هيدروكسيل – سيرين فى الإنزيم حيث يكون الإنزيم المؤسـلل ويحرر الكولين . الإنزيم المؤسلل Acetylated يتحلل مائيا حينئذ (يتفاعل مع المـاء) ومن ثم يجدد الإنزيم مع مجموعة أيدروكسيل – السيرين. تحدث هذه التفاعلات بسـرعة متناهـية . المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية قد ينظر إليها على أنها مواد وسـيطة Substrates ولكـن وبسبب أن سرعة التفاعل فى غاية البطء فإنها تعطل وتسد الإنـزيم . إذا أشـرنا للاستر بالمختصر AB حيث A هى جزء الأسيل ، B هو الجزء الكحولى (أو الفينولى) والتى يطلق عليها فى الغالب المجموعة التاركة فإن الإنزيم EH والإنزيم المؤسلل AE ومعقد ميخائيليس ABEH يمكن وصف التحفيز أو التثبيط بواسطة المعادلة التالية :

$$AB + EH \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftharpoons}} ABEH \xrightarrow{k_{+2}} AE + BH$$

$$AE + H_2O \xrightarrow{k_{+3}} EH + AOH$$

الحـرف k مع الدلائل (1 - ، 1 + أو 2 +) يعبر عن ثوابت السرعة للتفاعلات والتى تعرف بمعدلات التغيير فى التركيزات . الأقواس المربعة تعبر عن تركيزات المواد المعنية . سرعة خطوة التفاعل الأول سريعة جدا لدرجة يستحيل معها تقدير الثوابت $K + 1$, $K - 1$ بشكل منفصل وثابت الانزان K_d يفيد أكثر .

$$\frac{[AE]\,[EH]}{[ABEH]} = \frac{k_{-1}}{K_{-1}} = K_d$$

فى الغالب يمكن قياس الثوابت $K+2$, $K+3$ وتعريفها بالمعادلة التالية :

$$\frac{D[AE]}{dt} = k_{+2}\,[ABEH] - k_{+3}\,[AE]$$

المبـيدات الحشرية الفوسفورية العضوية تعطى إنزيمات مؤسئلة ثابتة جداً (AE لا يـتحلل مائيا لأن $K+3$ صغيرة جداً) . كفاءة أى مثبط تقدر من خلال درجة ثبات معقد ميخائيليس (يعبر عنه بحجم Kd) وبالسرعة التى يتكون بها الإنزيم المؤستل (يعبر عنه بحجم $K + 2$) . الثابت الذى يشمل Kd و $K+2$ يطلق عليه ثابت التثبيط ثنائى الجزىء وهـو يسـتخدم فى الغالب لوصف شدة المثبط لأنه يسهل تقديره تجريبياً وهو يخبرنا عن مدى شدة وقوة المثبط .

$$K_I = k_{+2}/K_d$$

يوجد ثابت تجريبى يطلق عليه 150 يستخدم فى الغالب كذلك . هذا الثابت هو تركيز المثبط الذى تحت ظروف معينة يخفض نشاط الإنزيم للنصـف .

٤-٢- الفوسـفات العضوية **Organophosphates** : عندما يكون AB مركب فوسفاتى عضوى مثل البارأوكسون فإن التفاعلين الأونيين يقدروا بالثوابت , $K+1$, $K+2$ $K-1$ يحـدثا بسرعة ولكنها ليست بقدر السرعة الكبيرة مع الأسيتايل كولين ولكن التفاعل الأخير الذى يقدر بالثوابت $K+3$ بطىء جدا .

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-C_6H_4-NO_2$$

paraoxon

العديـد مـن جـزئيات الإنزيم تنتهى بمجموعة داى اثيل فوسفوريل مرتبطة بجزء السـيرين الخـاص بها مما يحدث انسداد للموقع النشط . مجموعة الداى اثيل فوسفوريل تـزال ببطء شديد بواسطة التحلل المائى وهذا موقف مختلف تماماً عما يحدث بعد التفاعل مـع الأسـيتايل كولـين عندما يتحلل الإنزيم المؤستل بسرعة متناهية . الكاربامات تعتبر وسـائط سـيئة وتتفاعل كثيرا كمثبطات لأن الإنزيم المكربل Carbamylated المتحصل علـيه يـتحلل مائيا ببطء شديد . الصيغة البنائية توضح الإنزيمات المؤستلة (AE) التى تـتكون بواسـطة المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية (إنزيم داى اثيل فوسفوريل ، إنـزيم داى ميثـيل فوسـفوريل) والإنزيم المؤستل (يتكون من تفاعل الوسيط الحقيقى) والإنزيم المكربل الحقيقى (يتحصل عليه من التفاعل مع مبيد الكاربامات).

$(C_2H_5O)_2P(=O)-E$ $\quad$ $(CH_3O)_2P(=O)-E$ $\quad$ $CH_3-C(=O)-E$ $\quad$ $CH_3NH-C(=O)-E$

Different adducts symbolized as AE

الدلائل المختلفة موضح على صورة A E

الهجـوم المحـب للنواة Nucleophilic على الإنزيم المؤستل بواسطة الماء تعتبر الخطـوة الهامة المحددة فى دورة التحفيز أو تجديد الإنزيمات المثبطة . الأكسجين المحب للـنواة يهـاجم الـرابطة بين الفوسفور والإنزيم مؤدياً إلى تجديد الإنزيم الحر (EH) . كـتفاعل جانبـى فـإن مجموعة الالكيل للإنزيم المفسفر قد تزال كما هو موضح . عندما يحدث ذلك فإن الإنزيم لا يمكن أن يجدد .

يطلق على هذا التفاعل بالشيخوخة Aging لأن الميكانيكية الخاصة بالفقد التدريجى للمقـدرة علـى تجديـد النشاط غير معروفة فى أول ما لوحظت هذه التفاعلات . لقد قيل حينذاك أن الإنزيم المثبط كان قديما "Old".

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-E + H_2O \rightarrow (HO)(C_2H_5O)P(=O)-E \text{ (aged enzyme)} + C_2H_5OH$$

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-E + H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-OH + EH \text{ (restored enzyme)}$$

المـــواد المحـــبة للـــنواة الأقـــوى من الماء مثل أيون ن – ميثيل بيريدينيوم – ٢ – الدوكسيم يمكن أن تزيد من معدل تحفيز الإنزيمات المفسفرة ويمكن أن تستخدم كمضادات للتسمم حيث تستخدم قبل حدوث مرحلة الشيخوخة أو القدم .

O^-
N
CH
N^+ CH_3

لا يمكـــن أن تســـتخدم مضادات التسمم Antidotes للشفاء من التسمم بالكاربامات لأنها قد تتفاعل مع مبيد الكاربامات نفسه وتكون مثبط أكثر فاعلية . الطرق السهلة المتاحة لتقديـــر كفاءة المثبطات جعلت من الممكن اختبار العلاقة بين التركيب والفاعلية ومحاولة إيجاد مثبطات تعمل أفضل على إنزيم الاستيايل كولين استريز فى الحشرات عما هو الحال مع الإنزيم فى الثدييات .

العالم الكيميائى الألمانى جيرهارد شرادر (١٩٥١ ، ١٩٦٣) وضع النموذج الأول والذى مازال صالحاً حتى اليوم عن المبيد الحشرى الفعال من مجموعة الفوسفور العضوية خـــلال الحرب العالمية الثانية عندما كان يعمل فى شركة AG Farben الألمانية العملاقة التى كانت تشارك فى صناعة مستلزمات الحرب .

O
R_1 P Acyl
R_2

يشـــير هـــذا الـــنظام أن ذرة الفوســـفور مـــرتبطة بالأكسجين ومجموعة حامضية ومجموعتان أخريان يكونا أى شيء . تراكيب هذه المجاميع يحدد بالطبع كفاءة المثبط تجاه إنـــزيم الأســـيتايل كولين إستريز أو إنزيمات سيرين هيدروليزس الأخرى كما تحدد كيف يســـلك المركب فى التربة والماء وكيف يتدهور بواسطة الإنزيمات المختلفة فى الحشرات والنيماتودا والثدييات والطيور وغيرها . لقد قام جيرهارد شرادر بنفسه ومعاونوه باختبار عدد مهول من المواد وقاموا بوصف كيفية تخليقها .

المثــبطات الجــيدة ليســت دائما سموم قوية على الحشرات أو الثدييات بسبب ميل المثــبطات الجــيدة لقلـــة الثــبات . المجموعة التاركة (B -) تسمى الأسيل فى نموذج جيرهارد شرادر ويجب أن تكون عندها القابلية لسحب الالكترونات من ذرة الفوسفور لكى تجعلهـــا أكثـــر حبا للنواة وفعالة كمثبط . لذلك فإن المثبطات الجيدة فى الغالب تكون غير ثابـــتة ومـــن ثـــم تكون غير مناسبة كمبيدات حشرية . بالإضافة إلى ذلك فإن العديد من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية شديدة السمية لا تثبط إنزيم الكولين استريز قبل أن تنشـــط بواسطة الأكسدة . فى الغالب تحتوى المبيدات الحشرية على ذرة كبريت مرتبطة بـــذرة الفوسفور ويجب أن يحدث لها فقد الكبرتة Desulfurated قبل أن تصبح مثبطات فعالة . الكبريت يجعل المركب أكثر ثباتا وأحيانا أقل سمية على الثدييات .

$R_1R_2P(=S)\text{-Acyl} \xrightarrow{[O]} R_1R_2P^{\delta+}(=O)\text{-Acyl}$

phosphorothioate (must be activated) — phosphate (active inhibitor)

لقـــد تم وصـــف ١٠٠ مبيد فوسفورى عضوى مع ٢٥ مبيد كارباماتى عام ١٩٧٧ فى إصـــدار The pesticide manual والتى كانت شائعة الاستخدام بالمقارنة باجمالى ٥٤٣ مبيد فى ذلك الوقت . الإصدار عام (١٩٩٤) ذكر وصـــف ٧٢ مبيد فوسفورى عضوى من بين ٥١٥ مبيد (١٤% من جميع المبيدات الشائعة الاستخدام كانت من الفوسفات العضوية التى تثبط إنزيم الكولين استريز).

٤-٢-١- المبيدت الحشرية الفوسفورية العضوية التى تحدث وتوجد طبيعياً : بالرغم مـــن بســـاطة التـــركيب وبســـاطة كيفـــية إحداث الفعل فإن الاسترات الثلاثية لأحماض الفوسفوريك والثيوفوسفوريك تعتبر من المواد الغريبة التقليدية Xenobiotics . هذه تمثل المنتجات التقليدية لصناعة الكيميائيات وليست من فعل الكائنات الحية . هذا ولو أنه توجد بعـــض الاســـترات الحلقـــية توجد فى القليل من الكائنات الحية وهى مثبطات قوية لإنزيم أســـيتايل كولين استريز AchE . بكتريا التربة Streptomyces antibioticus تحتوى مـــادة عالية النشاط فى تثبيط إنزيم AChE وهى شديدة السمية على الحشرات . الوظيفة الحـــيوية لهذه البكتريا غير معروفة . ذرة الفوسفور ترتبط بأربعة مجاميع مختلفة ومن ثم تعطـــى أربعـــة مشابهات ضوئية . المشابهات الضوئية لها نشاط حيوى مختلف ويبدو أن بكتـــريا ستربتومايسيز تخلق المشابه الأكثر فاعلية . لذلك يكون من العقلانية بأن وظيفتها ترتبط بنشاطها كمثبط (Neumann and peter , 1987) .

مثبط إنزيم الأسيتايل كولين استريز من بكتريا S. antibiotics

٤-٣- الكاربامـــات Carbamates : الكاربامـــات مـــواد غـــريبة كـــذلك Xenobiotics تقلـــيدية . من الاستثناءات الهامة هو الايزيرين Eserine (فيسوستجمين Physostigmine) وهـــو مادة شديدة السمية توجد فى بذور اللوبيا الكالابار من بقوليات غـــرب إفريقيا . لوبيا الكالابار استخدمت فى النواحى القانونية فى إفريقيا الغربية . كانوا يعطـــون الأفـــراد المشـــكوك فى ارتكابهم للجرائم دواء مصنوع من لوبيا الكالابار وإذا اســـتمروا فـــى الحياة كان ذلك دليلاً على أنهم غير مدينين . لقد كان الأيزيرين أول مثبط لإنـــزيم الكولـــين اســـتريز عرف وأصبح من الوسائل المتاحة للكيميائيين لأنه يثبط جميع أنـــواع الكولـــين استريز ولا يثبط السيرين هيدروليزيس الأخرى . فى كثير من الحالات يعـــرف الكولـــين اســـتريز على أنه من إنزيمات هيدروليزيس Hydrolases الذى يثبط بواسطة الايزيرين . المركب له جرعة نصفية قاتلة LD50 فى الفئران تساوى ٤,٥ مللجم / كجـــم عندما تعطى عن طريق الفم فى مقابل ٠,٦٤ مللجم / كجم عندما تحقن فى الغشاء البريتونى Intraperitoneal .

التركيب العام للمبيدات الحشرية من مجموعة الكاربامات هو :

$$R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix} \quad \text{or} \quad R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

معظـــم المبيدات الحشرية من النوع الموضح على اليسار . لذلك يسهل تمييزها من الصيغة البنائية .

الايزيــرين وغيــره من مركبات الكاربامات تتفاعل مع نفس الموقع النشط كما فى المــواد الوسيطة والمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية . الاختلاف الكبير الوحيد يتمثل فــى أن الــثابت K+3 أعلى كثيراً مع الكاربامات عما هو الحال مع الفوسفات العضوية ولكــنه أقــل كثيــراً عــن المادة الوسيطة . هذا ولو أن الرابطة الكربون – الأكسجين – الفوســفور فى الإنزيم المفسفر شديدة الثبات فإن مجموعة الكاربامات على الإنزيم تتحلل مائيا بسرعة أكثر . بعض الكاربامات شديدة السمية على الثدييات والطيور وديدان الأرض ولكن ليس سهلاً التنبؤ بسميتها من الصيغة البنائية لها .

$$E-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_3 \xrightarrow[H_2O]{k_{+3}} EH + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_3$$

٤-٣-١- التــركيب الجزيئــى وشــدة التثبــيط : بعض الأمثلة عن ثوابت التشتت Dissociation constants ومعقــدات ميخائيلــيس وثــوابت المعدل Rate constants وثــوابت التثبيط ثنائى الجزيئية Bimolecular موجودة فى الجداول (٦-١ ، ٦-٢) . الجــدول (٦-١) يوضــح الاســم والتركيب وقيم Kd , K+2 وقيم Ki لبعض المبيدات الفوســفاتية العضــوية والكاربامات التى اختيرت لتوضيح العلاقات بين التركيب والكفاءة كمثــبطات . معظم القيم أخذت من الكتاب الذى نشر بواسطة Aldridge and Reiner (1972) . البارأوكســون ســم قوى وله ثابت K+2 عالى مما يجعل من قيمة Ki عالية كذلك . المركب شديد السمية ولكنه غير ثابت حتى يصبح مبيد حشرى جيد . البارثيون لا يقــوم بتثبــيط إنــزيم أســيتايل كولــين استريز ولكنه ينشط حيوياً بواسطة الأكسدة إلى البارأوكســون فى الحشرات والفقاريات ومن ثم يكون شديد السمية . سمية المركب قليلة لحــد مــا . مشتق الأكسجين للميثيل باراثيون هو الميثيل بارأوكسون الذى له قابلية قليلة لإنزيم AChE عما هو الحال مع البارأوكسون بينما قيمة الثابت K+2 متساوية تقريبا .

إدخــال مجمــوعة ميثــيل فــى الحلقة كما فى مبيد فينتروثيون يزيد من كره الماء Hydrophobicity ويزيد من القابلية للموقع النشط على الإنزيم ولكنه يخفض من سرعة الــتفاعل . ولو أن هذه التغيرات تجعل المركب أقل سمية على الثدييات بينما السمية على الحشــرات للفينتروثيون تكون متشابهة أو حتى أعلى عن سمية الميثيل براثيون . مركب الدايمثــيل فينيل فوسفات لا يثبط إنزيم AChE لأن مجموعة الفينيل ليست فيها قوة كافية لســحب الالكترونات لجعل ذرة الفوسفور محبة للالكترونات Eletrophilic . الاحلالات

ســــالبة الالكترونية مثل مجاميع النيترو والهالوجينات ومجموعة CH3 SO2 – وغيرها يجـــب أن تدخل . مركب داى أيزوبروبيل فوسفور وفلوريدات (DFP) غاز أعصاب . المــركب لــيس شديد الفاعلية كمثبط لإنزيم AChE ولكن الإنزيم المثبط لا يعاود نشاطه مرة أخرى (K+3 = 0) وهو ثابت فى الكائن الحى .

الأميتون والأميثون – مثيل عبارة عن فوسفات عضوية صممت كى تطابق الأسيتايل كولين . فى توافق مع هذه المطابقة فإن الأميثون له ميل عالى لإنزيم AChE ولكن قيمة K+2 منخفضة بسبب أن المجموعة التاركة لها سالبيه الكترونية منخفضة . إحلال مجاميع الاثـــيل بمجامـــيع الميثيل تغير كلا الفاعلية والنشاط والقابلية بنفس الدرجة ومن ثم تكون المخــرجات متساوية . هذه المركبات الفوسفاتية العضوية لا تستخدم كمبيدات حشرية بأى شكل من الأشكال .

المــــركبات الثلاثة التالية من الكاربامات . الايزيرين هام لأنه مثبط قوى لكل أنواع إنـــزيم الكولين استريز ويستخدم لتأكيد أن الاستريز ما هو إلا كولين إستريز . الكارباريل كــذلك لـــه قابلـــية عالية جداً لبعض إنزيمات الكولين استريز ولكن قابليته منخفضة جداً للإنـــزيمات الأخـــرى . الكارباريـــل مبيد حشرى هام . لقد صنع الألديكارب كى يطابق ويماثل الأسيتايل كولين . بالرغم من هذه الحقيقة إلا أن قابليته منخفضة جداً (Kd عالية) ولكن وبسبب معدل تفاعله العالى (القيمة K+2) فإن الالديكارب شديد السمية .

جـدول (٦-١) : تـراكيب وقـيم الثوابت Ki , K+2 , Kd لبعض الفوسفات العضوية والكاربامات توضح العلاقة بين التركيب وكفاءة مثبطات إنزيم AChE .

Name	Structure	K_d (μM)	K_{+2} (mion^{-1})	K_i (min^{-1} μM^{-1})
Paraoxon	$(C_2H_5O)_2P(O)O-C_6H_4-NO_2$	360	43	$1.2\cdot10^{-1}$
Parathion	$(C_2H_5O)_2P(S)O-C_6H_4-NO_2$	—	0	—
Methyl-paraoxon	$(CH_3O)_2P(O)O-C_6H_4-NO_2$	880	50	$5.7\cdot10^{-2}$
Fenitrooxon	$(CH_3O)_2P(O)O-C_6H_3(CH_3)-NO_2$	67	5	$7.4\cdot10^{-2}$
Diethylfenyl-phosphate	$(CH_3O)_2P(O)O-C_6H_5$	—	0	—
DFP	$((CH_3)_2CHO)_2P(O)-F$	1600	12	$7.5\cdot10^{-3}$
Amiton	$(C_2H_5O)_2P(O)-SCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	7.2	6.7	$9.3\cdot10^{-1}$
Amiton-methyl	$(C_2H_5O)_2P(O)-SCH_2CH_2N(CH_3)_2$	180	126	$7.0\cdot10^{-1}$
Eserine	$OCONHCH_3$; CH_3 ; N ; CH_3 ; N ; CH_3	3.3	10.8	3.3·
Carbaryl	$OCONHCH_3$ (naphthyl)	11	1.3	$1.1\cdot10^{-1}$
Aldicarb	$CH_3SC(CH_3)_2CH=N-OC(O)NHCH_3$	10,300	146	$1.2\cdot10^{-2}$

الجـــدول (٦-٢) يوضـح بعض ثوابت السرعة للتحلل المائى لإنزيم الاسيتايل كولين إســتريز المؤستل Acylated ومصدر الإنزيم . معظم البيانات مأخوذة من Aldridge and Reiner (1972) . قيم نصف فترة الحياة و القيم المقابلة من الثابت K+3 تعتمد على التــركيب ومصدر الإنزيم وتركيب المجموعة المرتبطة بجزء السيرين فى الإنزيم . تجدر ملاحظـــة الاخــتلافات الكبيـــرة بين الإنزيم المؤستل ومحاور الفوسفات والكاربامات فى الإنـــزيم . نصـــف فترات الحياة فى العادة تكون منخفضة مع الإنزيمات المكربلة ولكنها تكون طويلة بما فيه الكفاية لإحداث تسمم خطير .

جدول (٦-٢) : ثوابت السرعة للتحلل المائى للكولين استريز المؤستل ومصدر الإنزيمات

Acylated Enzyme	Half-Life	k_{+3} (min^{-1})	Source of the Enzyme
$(CH_3O)_2P(O)-E$	80 min	$8.7\cdot10^{-3}$	Rabbit erythrocyte
	200 h	$5.5\cdot10^{-5}$	Rat serum
	∞	0	Housefly
$(C_2H_5O)_2P(O)-E$	500 min	$1.4\cdot10^{-3}$	Rabbit erythrocyte
$((CH_3)_2CHO)_2P(O)-E$	∞	0	Rabbit erythrocyte
$CH_3NHC(O)-E$	19 min	$3.6\cdot10^{-2}$	Bovine erythrocyte
	24 min	$2.9\cdot10^{-2}$	Housefly
	26 min	$2.6\cdot10^{-2}$	Bee
	38 min	$1.8\cdot10^{-2}$	Electric eel
	180 min	$3.8\cdot10^{-3}$	Horse serum
	156 min	$4.4\cdot10^{-3}$	Human serum
$CH_3C(O)-E$	2.3×10^{-6} min	$3.0\cdot10^{5}$	Not known

Note: The half-life may be calculated from the following formula: $t_{1/2} = \ln 2/k_{+3}$

Source: Most of the data are taken from Aldridge, W.N. and Reiner, E. 1972. *Enzyme Inhibitors as Substrates: Interactions of Esterases with Esters of Organophosphorus and Carbamic Acids*, Vol. XVI. North-Holland Pub. Co., Amsterdam. 328 pp.

٤-٤- تطوير المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية والكاربامات :

لقد بدأت الدراسات المنظمة على المركبات الفوسفورية العضوية عام ١٨٧٤ من خلال عمل وأبحاث العالم A. Michaelis (١٨٤٧ - ١٩١٦) في المدرسة التقنية العليا في Karlsruhe بألمانيا وبعد ذلك في المدرسة العليا التقنية في Aachen بألمانيا . لم يجد الباحث أية استخدامات للمركبات التي توصل إليها هو ومعاونوه . السمية الشديدة جداً لبعض من هذه المركبات لم تعرف وتميز حتى عام ١٩٣٢ حيث قدم البحاث W.Lange and G.V. Krueger أرجوحةعن تخليق حامض Diakylfluoro phosphate في مجلة Chemische Berichte (Vol.65,P.1598) . لقد كتب النص التالي حرفيا (مترجم من الألمانية) :

" من المثير للدهشة التأثير الشديد للاستر مونوفلوروفوسفوريك أسيد الكيل على الإنسان . أبخرة المركبات ذات رائحة تثير السرور لأنها عطرية . هذا ولو أنه بعد دقائق قليلة من التنفس يحدث ضغط شديد في الدماغ مرتبط بمتاعب في التنفس . بعد ذلك يحدث فقدان خفيف في الوعي ومشاكل في الرؤية مع ألم بسبب فرط الحساسية في العيون ضد الضوء . بعد ساعات عديدة تختفي هذه الأعراض " . وسوف أتركها بالإنجليزية كما هي تأكيدا للقارىء على خطورة هذه المركبات منذ البداية :

Interesting is the strong effect of monofluorophosphoric acid alkyl ester on the human organism . The vapors of the compounds smell pleasant and aromatic . However , Just a few minutes after breathing there is a strong pressure against the head , commented with respiration trouble . Then a light unconsciousness and visual problems with painful hypersensitivity of the eyes against light appears . After several hours the symptoms disappear .

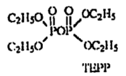
لم يلاحظ علم ومخرجات هؤلاء البحاث في ألمانيا ولكن استمر العمل على الفوسفوفلورين في إنجلترا مما أدى للحصول على مركب DFP وغيره من غازات الأعصاب . في ألمانيا تم دراسة مركبات السيانو بواسطة G.Scdrader الذى قام بتخليق غاز الأعصاب والمبيد الحشرى تابون Tabun .

$(CH_3)_2N(C_2H_5O)P(=O)CN$ — tabun

$CH_3((CH_3)_2CHO)P(=O)F$ — sarin

$((CH_3)_2CHO)_2P(=O)F$ — DFP

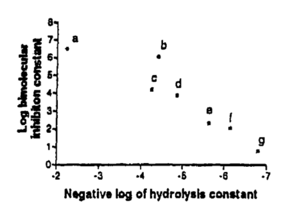
لقد تم إنتاج مبيدات حشرية متناهية السمية . تترائيل بيروفوسفات (TEPP) يحتمل أن يكـــون المـــادة الأكثر سمية التى استخدمت فى الزراعة . فى هذا المقام نتناول بعض المبيدات المختارة لتوضيح بعض خصائص ومواصفات هذه المجموعة .



٤-٤-١ - الباراثـــيون والمـــركبات الشـــبيهة Parathion and similar compounds : مركبات داى الكيل أريل فوسفات والفوسفوروثيونات من الأمثلة الجيدة التـــى توضـــح العلاقة والارتباط بين التركيب والفاعلية كما فى مثبطات الكولين إستريز والسموم . لقدتم وصف الباراثيون لأول مرة بواسطة الباحث جيرهارد شرادر عام ١٩٤٤ وتم تسويقه على الفور بواسطة شركات أمريكان سياناميد ومونسانتو فى أمريكا وغيرها . لقد قامت شركة باير بإنتاج المركب تحت الرقم الكودى والاسم E605 ومازال هذا الاسم معـــروفاً لـــدى الفلاحـــين الألمان . الباراثيون مركب محل الاهتمام لأنه لم يظهر سمية اختـــيارية بين الحيوانات . المركب سم شديد لكلا الجنسين وجميع أطوار الحشرات وحياة الفقاريـــات . قـــيم LD50 التقليدية على الحشرات تساوى ١ ميكروجرام / جم (النحل) وكـــذلك ٠,٥ ميكروجرام / جم (الذباب المنزلى) عند المعاملة القمية . قيم LD50 على ذكـــور وإنـــاث الجـــرذان تساوى ١٣ ، ٣,٦ مللجم / كجم على التوالى وقيم LD50 عن طريق الجلد تساوى ٢٤ ، ٦,٨ مللجم / كجم على التوالى . بالنسبة للفئران وخنازير غينيا والأرانب والقطط والكلاب والأحصنة كانت قيم LD50 تتراوح بين ٣-٥٠ مللجم / كجم (جمـــيع القـــيم مأخوذة من G. Schrader , 1963) . التعرض من خلال الجلد أو الفم يحـــدث فاعلـــية متســـاوية . الباراثيون له ضغط بخارى عالى ويمكن أن يسمم الحشرات والفقاريات من خلال الجهاز التنفسى .

لقد تم اختبار العديد من التحويرات الجزيئية للباراثيون فى مرحلة مبكرة من تطوير الفوسفات العضوية . لقد وجد الباحثان Aldridge and Dasison (١٩٥٢ ، أ - ١٩٥٢ - ب) ارتـــباط قـــريب بـــين Log ki لتثبيط كولين استريز كرات الدم الحمراء بواسطة مخـــتلف مـــركبات داى اثيل أريل فوسفات وقابلية التحلل المائى للاسترات . هذه الحقيقة أظهـــرت أن بعض درجات النشاط وعدم الثبات ضرورية لمثبطات الكولين إستريز حتى تحـــدث السمية . (المركبات الايدروكربونية الكلورينية تملك السمية من خلال التداخلات الكارهـــة للمـــاء مـــع مواقع المستقبلات الخاصة بها) . لم تتكون ولم تتكسر أية روابط تساهمية . هذه المركبات تقاوم الانهيار بشكل شديد .

الشـــكل (٦-٥) يوضـح العلاقة بين القابلية للتحلل المائى والنشاط المناهض للكولين اســتريز المائـــى لسبعة مركبات إحلالية من داى اثيل فينـــيل فوســفات . ثوابت التحلل المائى تم تقديرها فى محلول منظم درجة حموضة ٧,٦ على درجة ٣٧°م وكان له الوحدة دقيقة ^-١ .



شــكل (٥-٥) : العلاقـــة بـــين التحلل المائى والنشاط المناهض للكولين إستريز لسبعة مركبات إحلالية من داى اثيل فينيل فوسفات . (a) تراى اثيل بيروفوسفات ، (b) باراأوكســـون ، (c) مشتقة أورثو للباراأوكسون ، (d) مشتق ميتا الباراأوكســـون ، (e) أوكسى كلوروفينيل داى اثيل فوسفات ، (f) بارا-كلوروفينـــيل داى اثيل فوسفات ، (g) فينيل فوسفات (البيانات مأخوذ من الدردجم ودافيدسون ، ١٩٥٢ أ ، ب) .

لقـــد قـــام شـــرادر (١٩٥١ ، ١٩٦٣) كـــذلك بتخليق مجموعة كبيرة من مشتقات الباراثـــيون . الباراثيون - ميثيل له سمية وكيفية إحداث فعل مشابهة ولكنه غير ثابت لحد مـــا بالمقارنة بالباراثيون . لقد تحقق تغير كبير ودرامى فى النشاط الحيوى عندما أدخلت مجمـــوعة الميثيل فى حلقة الفينيل كما فى الفينتروثيون . الجدول (٦-٣) وضع من بعض بيانات شرادر .

مـــن مـــركبات داى الكـــيل - أريـــل - فوســـفوروثيونات القديمـــة مركب فينثيون Fentinion ومـــازال يستعمل حتى الآن . الفينثيون له فاعلية جيدة ذات أثر باقى معقول عـــن الباراثـــيون والميثـــيل براثيون ويحتمل أن يكون أقل سمية على الأسماك حيث أن التعـــرض لتركيـــز ٠,٠١ مللجم / لتر لمدة ٢٤ ساعة أدى إلى ١٠٠% موت فى يرقات بعوض الايبدس بينما تركيز ١ مللجم / لتر لم يقتل Guppy خلال ٤٨ ساعة .

جدول (٦-٣) : سمية الفينتروثيون والباراثيون والفنثيون تبعا لشرادر (١٩٦٣) .

Animal	Administration	LD50 (mg / kg)		
		Fenitrothion	Parathion	Fenthion
Mouse	Oral	870	9.5	-
Mouse	Subcutaneous	1000	115	-
Mouse	Intraperitoneal	280	6.0	-
Mouse	Dermal	3000	120	-
Rat	Oral	242	8.5	215
Rat	Oral	433	8.5	245
Cat	Oral	142	0.93	> 100

Note : This table illustrates the high toxicity of parathion compared with two similar analogues . The insecticidal properties of fenitrothion are approximately similar to those of parathion.

التفاعلات التالية توضح كيف أن الفينثيون يتأكسد إلى السلفون والأوكسون وهى من أكثر نواتج التمثيل سمية .

البروموفوس والترايكلورونات كانا من المركبات الأكثر شيوعاً فى بعض الفترات . لقد تم إيقاف ومنع هذه المركبات فى الوقت الراهن بسبب محتواتها على شق الترايهالوجين فينول الذى يجعل المستحضرات عرضة بالتلوث بالدايوكسينات .

bromophos trichloronate chlorpyrifos

البـــروموفوس مركب فوسفاتي عضوى مثير للاهتمام بسبب سميته المنخفضة على الثدييـــات (الجــــرعة النصفية القاتلة LD50 تساوى ٣٧٥٠ – ٧٧٠٠ مللجم / كجم عن طـــريق الفــــم ، عـــن طريق المعاملة القمية أكثر من ٤٠٠ مللجم / كجم) . إذا تم إحلال مجاميع الميثيل بمجاميع الاثيل تنقص قيمة LD50 إلى ما يقارب ٧٠ مللجم / كجم (عن طريق الفم) . الاختلاف فى السمية يرجع فى جزء منه على الأقل إلى الاختلافات في فقد الســمية Detoxication . البروموفوس تحدث له فقد المثلله Demethylated بواسطة التفاعل مع الجلوتاثيون لتكوين ديس مثيل بروموفوس وميثيل جلوتاثيون بينما البروموفوس إيـــثايل لا تحـــدث فقـــد الأثللـــة De-ehtylated بسهولة . مركب الفينكلوروفوس يشابه البـــروموفوس ولكـــنه يملـــك ثلاثة ذرات كلورين بدلاً من ذرتان وذرة واحدة برومين . LD50 عالـــية (LD50 عـــن طريق الفم للجرذان = ١٧٥٠ مللجم / كجم) وقد استخدم ضـــد الطفيلـــيات الخارجـــية علـــى الماشـــية والكلاب حتى بالمعاملة عن طريق الفم . التـــرايكلورونات لـــه ســـمية حـــادة عالـــية ويســـبب سمية عصبية متأخرة Delayed neurotoxicity . لقـــد اســـتخدم المـــركب فى صورة محببات وفى معاملة البذرة ضد حشرات التربة . يلاحظ أن الفينكلوروفوس والترايكلورونات فيهما نفس التركيب ٢،٤،٥ – تراى كلوروفينول كما فى مبيد الحشائش ٢،٤،٥ – تى . المنتجات الخام قد تتلوث بواسطة المركب المتناهى السمية تتراكلوروبنزول ديوكسينات (TCDD) . الترايكلورونات يحتوى على أربعة مجاميع مختلفة مرتبطة بذرة الفوسفور ومن ثم يكون له مخلوط من المشابهات الفراغية ذات التأثيرات الحيوية المختلفة .

الكلوربيريفوس مازال فى الأسواق . لقد وصـف لأول مرة عام ١٩٦٥ كمبيد حشرى ضـــد مـــدى عـــريض من الآفات الحشرية مثل البعوض والآفات المنزلية وكذلك الآفات

الـــزراعية . المركبات ذات مجاميع الايزوكسى تم إحلالها بمجاميع المثيل توجد كذلك فى الأسواق .

المجمـــوعة الـــتاركة كمـــا ذكـــرت قـــبلاً هى حلقة البيريدين الكلورينية . مركبات الأزينوفوس – ميثيل والأزينوفوس اثيل من ضمن المبيدات الحشرية القديمة التى طورت قـــبل عام ١٩٥٥ بواسطة شركة Bayer AG . المجموعة التاركة فى هذه المجموعة هى المعقـــد ٤,٣ – ديهيدرو – ٤ – أوكسوبنزو [٣,٢,١] – ترايازين – ٣ ميثيل . لقد أخذ المـــركب اســـم جوزاثو Gusathion بسبب نتائجه الممتازة فى المكسيك ضد دودة اللوز القرنفلية والتى تسمى جوزانسو Gusano بالأسبانية .

$$\mathrm{(CH_3O)_2P(=S)-SCH_2-N}\ \text{(benzotriazinone)}$$

azinphos-methyl

$$\mathrm{(CH_3O)_2P(=O)-SCH_2-N}\ \text{(chloro-oxazolopyridinone)}$$

azamethiphos

البـــروموفوس والفيـــنكلوروفوس لهما سمية منخفضة مميزة على الثدييات بالمقارنة بالبارثيون ولكن بعض المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية الجديدة قد تقارن بشكل جيد مع هذه الخاصية .

الأزاميثيوفوس والفوكسيم لهما سمية منخفضة جداً على الثدييات ولكنهما أكثر سمية على الطيور والقشريات . السمية المنخفضة على الثدييات ترجع فى جزء منها على الأقل إلـــى حقـــيقة أنها تمثل سريعاً . الشكل الآتى يوضح بعض منتجات التحول الحيوى الذى وجـــدت فـــى الفئران . الأزاميثيوفوس له سمية منخفضة على الأسماك حتى انه يمكن أن يســـتخدم ضد القشريات الطفيلية (قمل السلمون) فى أماكن التربية بينما الفوكسيم يستخدم كثيراً فى الصحة العامة .

$C_2H_5O(C_2H_5O)P(=S)-ON=C(CN)-C_6H_5$

phoxim

$C_2H_5O(C_2H_5O)P(=O)-ON=C(CN)-C_6H_5$

phoxim-oxon

$C_2H_5O(C_2H_5O)P(=S)-ON=C(COOH)-C_6H_5$ $C_2H_5O(C_2H_5O)P(=S)-OH$ $HO(C_2H_5O)P(=S)-ON=C(CN)-C_6H_5$

$C_2H_5O(C_2H_5O)P(=O)-ON=C(COOH)-C_6H_5$ $C_2H_5O(C_2H_5O)P(=O)-OH$ $HO(C_2H_5O)P(=O)-ON=C(CN)-C_6H_5$

inactive biotransformation products formed in mammals

نواتج التحول الحيوى غير الفعالة التى تتكون فى الثدييات

٤-٤-٢- الفوسفات العضوية الأليفاتية Aliphatic organophosphates : العديد مـن المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية ذات المجموعات التاركة الأليفاتية طورت . فـى هذا المقام سنقوم بوصف الترايكلوروفون ، دايكلوروفوس والدايمثوات والملاثيون . يحـدث تنشيط للترايكلوروفون إلى دايكلوروفوس بواسطة إعادة ترتيب جزيئى مع التحلل المائى كما يلى :

$$(CH_3O)_2P(=O)-CH(OH)\cdot CCl_3 \xrightarrow[-HCl]{H_2O} (CH_3O)_2P(=O)-OCH=CCl_2$$

الترايكلوروفون له سمية منخفضة على الثدييات . الدايكلوروفوس أكثر سمية ولكن الاختلاف فى السمية بين الحشرات والفقاريات عالى جداً . المركب يتبخر بسهولة وقد يجهز فى صورة شرائط بلاستيك يتحرر منها المبيد ببطء ويقتل الحشرات ولكنه غير ضار على الإنسان . المركبين اللذين استعملا على نطاق واسع لقتل الطفيليات الخارجية على السلمون والطفيليات التى تحدث فى الأدوية البيطرية . هذا ولو أن هذه المركبات تحدث التشوهات الخلقية بشدة Teratogens بعض الأنواع وتحدث خلل فى تطور المخ (Mehl et al.,2000) ومن ثم يجب أن تستخدم بحذر وبعناية .

الدايمثوات واحد من أكثر المبيدات الحشرية الجهازية الشائعة . المركب له سمية منخفضة نسبيا على الثدييات لأنه سهل التحلل عند رابطة الأميد ويحدث له فقد المثللة بواسطة إنزيم جلوتاثيون ترانسفيريز . المشتق الأكسجينى أو ميثوات Omethoate يستخدم كذلك كمبيد حشرى .

$$(CH_3O)_2P(=O)-SCH_2CONHCH_3$$

$$(CH_3O)_2P(=S)-SCH_2CONHCH_3$$

٤-٤-٣- أمثلة عن الكاربامات **Carbamates** : فى بعض الأحيان تقسم الكاربامات إلى مجموعتين : الكاربامات العادية والأوكسيم كاربامات ولكن كيفية إحداث الفعل البيوكيميائى متشابهه . الطبعة الحديثة من مختصر The pesticide Manual تصف ١٨ كاربامات عادى و ٨ أوكسيم كاربامات .

فى هذا المقام نقوم بوصف مشتقات الكارباريل والكربوفيوران والالديكارب والأوكساميل . الجدول (٦-٤) يوضح أن سمية هذه المركبات تختلف بشكل عريض .

جدول (٦-٤) : الاختلافات فى سمية الكباريامات المختلفة

Name	Systemic	Bioactivation	LD50 mg/kg, Oral Rat	ADI	Year first Described
Carbaryl	No	No	850	0.003	1957
Carbofuran	Yes	No	8	0.002	1965.
Carbosulfan	Yes	Yes	3820	0.01	1979
Aldicarb	Yes	Yes	0.93	0.003	1965
Oxyamyl	Yes	Yes	8	0.03	1975
Pirimicarb	Yes (selective)	No	142	0.02	1969
Ethiofencarb	Yes	Yes	200	0.1	1974

Source: Data are collected from Tomlin, C, Ed. 2000. The Pesticide Manual : A World Compendium. British Crop Protection Council, Farnham, Surrey. 1250 pp.

carbaryl and carbofuran

carbosulfan

aldicarb and oxamyl

ethiofencarb and pirimicarb

الاختلاف الكبير فى السمية على الثدييات لمبيدات الكاربامات ذات الفاعلية المتساوية قضية محددة . هذا الاختلاف يرجع فى جزء منه إلى الاختلاف فى حساسية إنزيم الكولين إستريز ولكن فى بعض الحالات يكون التمثيل مهماً . الكربوسلفان يجب أن يتحول إلى كربوفيوران حتى يصبح مثبط فعال للكولين إسرتيز – وهذا التحول لا يحدث فى الفقاريات. الالديكارب ذات سمية متناهية علاوة على الثبات العالى . المركب يمكن أن ينشط خلال الأكسدة فى مجموعة الاثير – ثيو إلى سلفوكسيد وهو أكثر سمية . علاوة على فاعليته على الأكاروسات والمنّ فإن العديد من الكاربامات ذات فاعلية شديدة ضد النيماتودا ولكنها ذات سمية عالية كذلك على ديدان الأرض . هذه هى الحالة خاصة مع الكارباريل والكربوسلفان والالديكارب (Stenersen et al., 1973 , Stenerseo , 1971) . الكاربامات شديدة الفاعلية كذلك ضد القواقع .

٥- إنزيمات أخرى تثبيط بواسطة الفوسفات العضوية والكاربامات

٥-١- البيوتيريل كولين استرازات The butyrylcholinesterases : الأسيتايل كولين إستريز له قريب يطلق عليه الكولين إستريز الكاذب Pseudo – cholinesterase هو بيوتيريل كولين إستريز (BuChE) أو الكولين إستريز فقط . توجد درجة عالية من التشابه بين AChE , BuChE بالرغم من حقيقة أن الإنزيمات المدروسة من الأنواع البعيدة عن بعضها فى النشوء . إنزيم BuChE فى الإنسان و AChE فى التوربيدو يملكان تتابع أحماض أمينية متطابقة بنسبة ٥٤% بينما التطابق بين BuChE فى الإنسان و AChE فى الدروسوفيلا ٣٨% . BuChE فى الإنسان و AChE فى التوربيدو يشابه بعضهما البعض كثيراً عما هو الحال مع AChE فى الدروسوفيلا . هذا ولو أن AChE الأبقار قريب إلى AChE التوربيدو عما هو الحال من BuChE فى الإنسان (حوالى ٦٠ ، ٥٠% على التوالى) . هذين النوعين من الإنزيمات يثبطا فى الغالب بواسطة نفس المثبطات ، بالتعريف فإن الاستريز سواء كان AChE أو BuChE يثبطا بواسطة تركيز ١٠$^{-٥}$ مولر إيزيرين . DFP أكثر نشاطا تجاه BuChE وكلا إنزيمى BuChE , AChE لهما مثبطات متخصصة لأى منهما . الوظيفة الأساسية لإنزيم BuChE غير معروفة (Chatonnet et al., 1999) . الكوكايين مثال للسم الطبيعى الذى يحلل إنزيم BuChE إلى مركبات صيدلانية غير فعالة (Mattes at al., 1992) . الإنزيم يوجد فى بلازما دم الإنسان ومعظم الثدييات الأخرى . العديد من اللافقاريات فيها إنزيمات BuChE أو إنزيمات مشابهة لإنزيم BuChE . فى بعض الأحيان يدعى البعض بأن التنوع بين AChE و BuChE ربما يحدث فى الذرية Deutorostomain ولكن الذرية الأولية Protostonain مثل ديدان الأرض فيها إنزيمان على الأقل متشابهين لإنزيمى AChE , BuChE . إنزيما الدودة الأرضية تتأثرا كثيراً بواسطة مثبطات AChE

التقليدية . فى ديدان الأرض فإن كلا الإنزيمان مهمان فى حركية السموم للفوسفات العضوية والكاربامات (Stenersen , 1981) . لقد وجد إنزيمان مختلفان يقابلان BuChE , AChE فى الحشرات ولكنها لا توجد فى حشرة الدروسوفيلا والتى يوجد فيها علاوة على AChE إستريز آخر به تتابع أحماض أمينية مشابهة لإنزيم BuChE ولكنه يختلف بدرجة كبيرة لدرجة تعتبره إنزيم من نوع آخر .

الإنسان به أنواع مختلفة من إنزيم BuChE وكذلك أكثر من ١١ صورة من BuChE للسيرم حيث وصفت جميعها . واحد من هذه الصور يرتبط بالاسترخاء خلال الجراحة . التعرض القليل للإنسان أو الكائنات الأخرى للفوسفات العضوية والكاربامات قد تحدث تثبيط لإنزيم BuChE بدون أى علامات أو أعراض تسمم .

هناك أمثلة توضح كيف أن BuChE البلازما حساس للتثبيط . الفئران التى جرعت بمبيد البروموفوس احتاجت فقط لجرعة ١٠,١ مللجم / كجم من وزن الجسم لخفض النشاط الإنزيمى للنصف بينما كانت الجرعة النصفية لتثبيط I50 إنزيم AChE كرات الدم الحمراء ١٩٣٨ مللجم / كجم وكانت قيم I50 للكولين إستريز المخ تساوى ٥٧٦ مللجم / كجم . I50 البلازما لا تظهر أية أعراض تسمم (LD50 عن طريق الفم للجرذان = ٣٧٥٠ إلى ٧٧٠٠ مللجم / كجم) . من الواضح أن إنزيمات البلازما تثبط بتركيزات واطية كثيرا عما هو مطلوب لإحداث الأعراض الشديدة المرتبطة بتثبيط إنزيم AChE فى الجهاز العصبى ويمكن أن تستخدم فى الاستكشاف التحذيرى المبكر (Shivanandappa et al., 1983) .

٥-٢- إستريز السمية العصبية المستهدف The neurotoxic target estrase (NTE) : المرض الذى يطلق عليه السمية العصبية المتأخرة ترتبط بالتعرض لاسترات المركبات الفوسفورية العضوية . لقد تم وصف المرض على أنه عبارة عن التهاب الأعصاب Polyneuritis تتميز بهشاشة فى عضلات الأرجل والأذرع . ضعف العضلات هو العرض الأولى الذى يبدأ فى الأقدام ويمتد مؤخراً إلى الأقدام والأيدى . الأطراف الخلفية تتأثر بشدة عن الأطراف الأمامية . الأعراض السريرية لا تظهر حتى ٨ - ١٤ يوم بعد التعرض . فى الحالات المعتدلة يحدث شفاء كامل للمرضى . الاختلاف فى الحساسية بين الأنواع كبير والإنسان والدواجن تعتبر من بين أكثر الأنواع حساسية بينما الحيوانات تستخدم فى الغالب فى اختبار السمية كما فى الجرذان والأرانب والفئران وخنازير غينيا والعصافير ليست حساسة .

لقد لوحظ المرض لأول مرة فى بعض مرضى السل Tuberculosis الذين تم معالجتهم بالفوسفوكريزوت وهو مخلوط غير متميز من الاسترات المشتقة من فينولات قطران الفحم وحامض الفوسفوريك . لقد كان مسئولا عن الانتشار الوبائى لمرض السمية

العصـــبية المتأخـــر فى الولايات المتحدة الأمريكية فى الثلاثينيات بسبب استخدام مخلوط كريزيل فوسفات لاستخلاص الزنجبيل واستخدام المستخلص لتحريم العطور المقطرة ذات الرائحة . أظهرت البحوث المبكرةأن مشابه أورثو التراى كريزيل فوسفات (Tocp) ينتج تأثيــر ســام . التــراى أريل فوسفات عبارة عن كيميائيات خاملة ولكن مثبطات الكولين إســتريز المنشـــطة مـــثل مـــادة الحـــرب DFP والمبـــيد الحشرى ميبافوكس و EPN والتـــرايكلورفون والدايكوروفـــوس والليبـــتوفوس تعطى أعراض متشابه . لقد اتضح أن Tocp يثـــبط BuChE فـــى المخ ولكن الفوسفات العضوية الأخرى لا تؤدى إلى حدوث ســـمية عصـــبية متأخرة ولكنها تثبط BuChE المخ وأن بعض المواد لا تثبط BuChE تحـــدث ســـمية عصـــبية . لقد تم حل المشكلة بواسطة بحوث Eto وآخرون (١٩٦٣) و Johnson الـــذى نشـــر بحـــوث عديـــدة علـــى الموضوع خلال نهاية الستينيات وخلال السبعينات . لكى ندخل فى الموضوع نقول أن Tocp ينشط تمثيليا عن طريق تحوله إلى ســـاليجينين فوسفات وهو مثبط إستريز قوى يعمل بنفس الطريقة التى تم استعراضها فى تفاعل الفوسفات العضوية مع الأسيتيل كولين استريز . ولكن فى هذه الحالة فإن الفوسفات العضـــوية النشـــيطة تثبط الاستريز والتى قيل قبلاً أنها ذات طريقة فعل غير معروفة فى الجهاز العصبى .

100 %	Activity without inhibitors
20 %	Activity with paraoxon
3 %	Activity with paraoxon plus mipafox
17 %	Activity inhibited with mipafox, but not with paraoxon

شـــكل (٦-٦) : رســـم يوضـــح الاستريز المستهدف فى المرضية العصبية كنسبة مئوية للنشاط الكلى للأستريز مع الفينيل فاليرات كوسيط

المبيدات الحشرية ليبتوفوس و EPN والسيانوفوس والترايكلورونات والديوكسابنزوفوس (ساليثيون) يسبب كساح غير عكسى ليس فقط فى الدواجن ولكن كذلك فى الفئران والأغنام . يعتقد أن تثبيط AChE هو السبب فى السمية الحادة بينما تثبيط NTE مسئول عن إحداث كساح الشلل .

لقد أخذ الاستريز الأسماء إستريز السمية العصبية Neurotoxic estarase أو استريز المستهدف للمرضية العصبية Neuropathy target وقدوجد أن استر فينيل فاليرات (PV) وسيط جيد لهذا الإستريز . هذا ولو أن PV يتحلل مائياً أيضا بواسطة الاسترازات الأخرى بسبب البارأوكسون الذى لا يحدث أعراض السمية العصبية المتأخرة ولكنه يثبط نشاط PV بنسبة أكبر عن ٨٠% . NTE يعرف على أنه نشاط التحلل المائى ضد PV الذى لا يثبط البارأوكسون ولكنه يثبط بواسطة الميبافوكس . حوالى ٣% من النشاط لا يثبط بواسطة الميبافوكس بالإضافة إلى البارأوكسون . لذلك فإن جزء نشاط PV بسبب استريز السمية العصبية ١٧% .

الشكل البسيط (٦-٦) يوضح وضع إنزيمات التحلل المائى للفينيل فاليرات فى مهروس مخ الدجاج . هذه ليست كل القصة . لقد استقر على أن العديد من المركبات تثبط هذا النشاط الخاص دون أن تسبب سمية عصبية متأخرة . فى الحقيقة فإن العديد من المثبطات تحمى الحيوانات ضد مثبطات السمية العصبية إذا أعطيت قبل المعاملة .

المثـــبطات الوحـــيدة التـــى تتعرض للعمرية (كما فى فقد مجموعة الألكيل) عندما تــرتبط بالإنـــزيم تكـــون محدثة للسمية العصبية . المبيدات الحشرية الكارباماتية قد تثبط الإنـــزيم كذلك ولكنها لا تنتج هذا النوع من السمية العصبية . التعرض لبعض الكاربامات والدايثيوكاربامات تؤدى إلى حدوث السمية العصبية ولكن خلال الميكانيكيات بخلاف تثبيط NTE . المبيد الحشرى الفوسفورى العضوى ليبتوفوس استخدم بكثافة لبعض الوقت كمبيد حشـــرى جيد فى القطن والخضراوات . المركب يحدث سمية عصبية عند جرعات ١ – ٢٠ مللجـــم / كجـــم / يوم لمدة ٦٠ يوم فى الطيور . الليبتوفوس السبب فى التسمم لآلاف الجاموس فى مصر عام ١٩٧١ وقد كان هناك شك فى إحداثه للسمية العصبية فى الإنسان .

leptophos

EPN

cyanofenphos

dioxabenzofos

mipafox

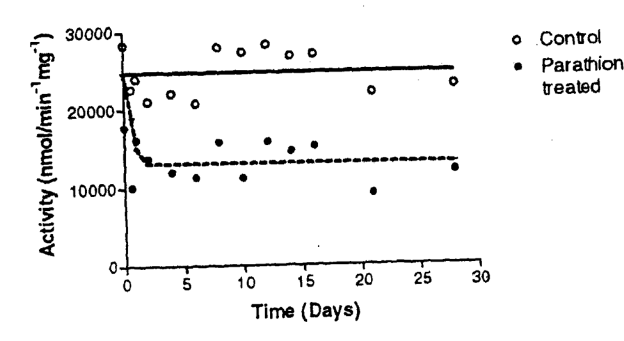
trichloronate

يلاحـــظ أن ذرات الفوســـفور فى مبيدى الليبتوفوس و EPN ترتبط بأربعة مجاميع مخـــتلفة ولـــذلك يكـــون هناك مخلوط من مشابهين فراغيين مختلفين لهما تأثيرات حيوية مختلفة . مع EPN فقط فإنه مشابه isomer (-)L فقط سم عصبى بينما المشابه L (+) لا يعتبـــر ســـم عصبى . فى الحقيقة إذا تمت المعاملة أولا بالمشابه (+) L وبعد ذلك بالمشـــابه (-) L تكون الأعراض أقل شدة . يلاحظ أن الشائبة ديس بروموليبتوفوس فى المنتج الخام فعال عشرة مرات أكثر عن الليبتوفوس كسم عصبى .

وظائـــف الاســـتريز المســـتهدف للســـمية العصبية (NTE) ووسيطه الطبيعى غير معروف ولكن NTE معروف سلاسل التتابع الخاص بها ويمكن مقارنة التتابع بالبروتينات الأخـــرى . المـــركب لـــه تركيب مشابه (٤١%) لبروتين مخ الدروسوفيللا مما أدى إلى

الاقتــراح بوظيفة فى تطور المخ من خلال اشتراك مسار تشفير الخلايا . توجد بروتينات متشـــابهة فى العديد من الكائنات الأخرى (Glynn , 1999) . الاستريز المستهدف فى المرضية العصبية هو بروتين الغشاء المتكامل الذى يوجد فى جميع الخلايا العصبية وفى بعـــض أنـــواع الخلايا غير العصبية فى الفقاريات . أظهرت الدراسات الحديثة أن NTE يشـــترك فى مسار تشفير الخلايا الذى يتحكم فى التداخلات بين الأجسام العصبية والخلايا المساعدة فى تطوير الجهاز العصبى .

٥-٣- إنزيمات كربوكسيل إستريزيس Carboxylesterases : يوجد عدد كبير مـــن الإنـــزيمات تنتمـــى لمجموعة يطلق عليها كربوكسيل استريزيس (CBEs) . هذه الإنزيمات ذات مقدرة لإحداث التحلل المائى لمدى واسع من الاسترات الداخلية والغريبة . مـــن الوسائط التجريبية التقليدية ٤,٠ نيتروفينيل أسيتات والبيوتيرات ولو أن كل منها لها مـــدى واســـع وتخصـــص فـــى المواد الوسيطة المتميزة . المبيدات الفوسفاتية العضوية والكاربامـــات مثـــبطات قـــوية لإنزيمات CBE's . توجد اختلافات عريضة بين الأفراد والأنواع . تثبيط هذه الإنزيمات يبدو أنه لا يسبب أى تأثير على الكائن الحى . عندما يقوم جـــزىء المبـــيد الفوســـفاتى العضـــوى بتثبيط CBE فإنه لا يستطيع تثبيط جزىء إنزيم AChE الأكثـــر أهمية . وجود الكربوكسيل استريز هام لخفض سمية المبيدات الفوسفاتية العضـــوية . فـــى بعـــض الحـــيوانات فإن إنزيمات CBE's تظل مثبطة لفترة طويلة بعد التعـــرض للفوســـفات العضـــوية دون ظهور أية علامات عن التسمم وقد تستخدم السمية المنخفضة كعلامة حيوية Biomarker للتعرض (الشكل ٦-٧) .



شـكل (٦-٧) : نشاط إنزيم الكربوكسيل استريز عند القياس مع بارانيتروفينيل بيوتيرات لمهـروس ديـدان الأرض (Eisenia veneta) . يتم غمس الديدان فى محلول الباراثيون (٢٥ ميكروجرام) فى ماء الحنفية (١٠٠ ملليلتر) لمدة نصـف سـاعة ثم غسلت في ماء نقى وبعدئذ وضعت فى تربة نقية . لقد كـان نشـاط إنـزيم كربوكسيل استريز النصف تقريباً عما هو الحال فى ديـدان المقارنة لمدة شهر على الأقل بعد المعاملة . لم تظهر أية أعراض عن السميـة أو أية اختلافات ملحوظة بين المقارنة (- o -) والمعاملة (- • -) . كل نقطة تمثل متوسط ٦ ديدان (Hoel , 1999) .

الباب السابع

التداخل مع تحويل الإشارات فى الأعصاب

١- كفاءة السموم العصبية Potency of nerve poisons

السموم العصبية من أكثر المواد النشطة حيويا المعروفة . بعض التوكسينات التى تحدث طبيعيا من البكتريا مثل توكسينات البوتيولينم Botulinum لهما جرعة نصفية قاتلة LD50 فى الفئران تساوى ٠,٠٠٠٣ ميكروجرام / كجم . هذه التوكسينات تمنع انفراد مادة الأسيتايل كولين النقالة Transmitter من نهايات العصب . الأعراض تتضمن مشاكل فى التنفس وغثيان وشلل عضلى وتشويش فى الرؤية . الإنسان والحيوانات قد تعانى من مرضية خطيرة بعد تناولها أطعمة تالفة التى تم حفظها لا هوائيا بسبب نمو الكلورستريديوم بوتيولينم . من حسن الحظ أن التوكسين غير مستقر مع الحرارة ويتحطم بالطهى . التسمم بواسطة " سم السجق Sausage poison " كان شائع فى القرن التاسع عشر (Otto , 1838) . الأن أصبح التسمم بتوكسين بلح البحر Mussel toxin الساكسيتوتوكسين Saxitoxin الذى ينتج من ذات السوطيات Dinoflagellates من الجنس Gonyaulax أكثر شيوعا . الساكسيتوتوكسين له LD50 تساوى ١٠ ميكروجرام / كجم فى الفئران . السم يسد قنوات الصوديوم فى الأعصاب مما يؤدى لحدوث الشلل . السم Batrachotoxin من الضفادع له LD50 تساوى ٢ ميكروجرام / كجم . السم العصبى المتناهى فى الشدة يعمل على سد قنوات الصوديوم المنشطة كهربيا . السم من العنكبوت الأسود فى غاية القوة ولكنه لم يوصف جيدا بعد . عيش الغراب والطحالب والنباتات الخضراء والسموم الحيوانية والبكتريا قد تملك كميات محسوسة من السموم العصبية . يبدو أن جميع القبيلة فيها أنواع قادرة على إنتاج هذه السموم العصبية . العديد من المعادن الثقيلة مثل الرصاص والزئبق تكون ضارة على الجهاز العصبى . ليس من المستغرب أن معظم المبيدات الحشرية سموم عصبية . المبيدات لها قيم LD50 فى الثدييات بين ١ - ١٠٠ مللجم / كجم .

٢- الاختيارية Selectivity

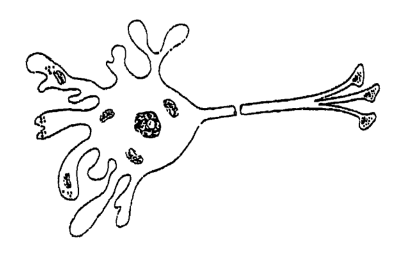
لقد تأكد أن السم العصبى التقليدى اختيارى لأنه يؤثر فقط على الكائن الحى الذى فيه جهاز عصبى مثل الحيوانات . تركيب ووظائف عناصر الجهاز العصبى فى الحيوانات المختلفة تختلف بوضوح ويتوقع وجود بعض الاختيارية بين الحيوانات من المجاميع المختلفة . على العكس فإن الأنواع المختلفة من الخلايا العصبية لها تركيب تشريحى

متشابه بوجه عام والتنظيم الكيميائى متشابه كذلك فى الحيوانات المختلفة بشكل عريض . لذلك نتوقع أن السموم العصبية المستخدمة كمبيدات نادرا ما تكون فيها اختيارية كبيرة بين الحيوانات وقد تضر بالحشرات غير المستهدفة وديدان الأرض والفقاريات والطيور بدرجة أكبر مما تحدثه على الأفة نفسها . بالرغم من هذه الحقيقة فإنه تم تطوير سموم اختيارية . فـــى الغالب تعتمد الاختيارية على الاختلافات بين الكائنات الحية فى الامتصاص والتوزيع وفقد السمية أو النشاط الحيوى ولكن الاختلافات الدقيقة فى التركيب فى مواقع المستقبلات للسموم قد تحدث اختلاف كبير فى الحساسية بين مختلف أنواع الحيوانات . مبيد الكارتاب يحـــدث أو تـــرجع كثيـــر مـــن اختياريتة تبعا للاختلاف فى النشاط الحيوى للمادة السامة Nereistoxin ولـــو أن مـــركبات النيونيكوتينودز تحقق الاختيارية بسبب الاختلافات فى مســـتقبل نيكوتينـــيك أسيتايل كولين فى الحشرات والثدييات . البيرثريودز اختيارية بسبب الاختلافات فى الامتصاص والتوزيع .

٣- العصب والخلية العصبية The nerve and the nerve cell

الجهـــاز العصبى يتكون من بلايين الخلايا العصبية (الأجسام العصبية Neurons) مـــرتبطة بمـــئات مـــن نقاط الاتصال (العقد العصبية Synapses) فى تعقيدات ولكنها مـــنظمة . الأجسام العصبية لها أشكال عديدة وحجوم مختلفة ولكنها تملك بعض الصفات الهامـــة الشـــائعة (شـــكل ٧-١) . يوجد جسم الخلية الذى يحتوى النواة وبعض الألياف الـــرقيقة التى تمتد منها . يوجد ليفة واحدة طويلة هى المحور أو الأكسون Axon والذى يبلغ طوله فى الحيوانات الراقية سبعة أمتار وعدد أكبر من الألياف القصيرة (الشجيرات Dendrites) التـــى تتفـــرع وفـــى العـــادة تكون أقل من متر واحد فى الطول . الجزء المـــتكامل فى الخلية الكلية بما فيها الألياف هو غشاء الخلية العصبية . يتكون العصب من مـــئات الألـــوف مـــن الأجسام العصبية (مثل الخلايا Cells) . أجسام الخلية للأجسام العصبية تتجمع فى أعضاء صغيرة يطلق عليها العقد العصبية Genglia . المحاور تنقل النبضـــات لخلايـــا أخرى خلال الوصلات التى يطلق عليها العقد العصبية Synapses . العقـــدة العصـــبية تـــتكون بالضرورة من ثلاثة أجزاء : انتفاخ قبل عقدى لنهاية الأكسون Presynaptic swelling ، الغشـــاء مـــا وراء العقـــدى للشـــجيرة أو الخلـــية المستقبلة Postsynaptic membrane وفـــراغ ضيق بقيمة من ٥ - ٣٠ نانوميتر فيما بينها وهى الشـــق العقـــدى Synaptic cleft . خلال هذه العقد العصبية فإنه قد توجد خلية عصبية واحـــدة مـــرتبطة بمـــئات من الأجسام العصبية الأخرى ، مع الخلايا العضلية أو بالخلايا الغديـــة . التـــركيب الشـــامل الكلى يطلق عليه الشبك العصبى Synaptosome . العقد العصـــبية قد تكون مهيجة Excitatory أو مثبطة Inhibitory أى أنها قد تساعد فى نقل النبضـــة إلـــى الخلـــية الملامســـة (خلية ما وراء العقدة Postsynaptic) أو تثبط نقل النبضـــات الأتية من العقد الأخرى (مهيجة) . جزئيات الإشارة التى تنقل النبضات عبر

الشــق العصــبى يطلــق علــيها مــواد الــنقل Transmitter أو الــناقلات العصــبية Neurotransmitters .



شــكل (٧-١) : رسم توضيحى عن تركيب جسم الخلية العصبية يوضح جسم الخلية مع الشجيرات والنواة والميتوكوندريا والمحور الذى ينتهى فى العقد العصبية مع الميتوكوندريا والحويصلات .

العديــد من مواد الناقل توجد فى الذباب المنزلى والإنسان ولكنها لا توجد فى أجزاء متماثلة أو متشابهة من الجهاز العصبى . تركيب ووظيفة الخلية العصبية والجهاز العصبى تم وصفها فى جميع كتب الكيمياء الحيوية وبيولوجى الخلية والبيولوجيا العصبية .

(Breidbach and Kutsch , 1995 ; Gullan and Cranston , 2000 ; Levitan and Kaczmarek , 2002 ; Nelson and Cox , 2000 ; Rockstein , 19788 ; Wilkinson , 1976) .

٤- المبيدات التى تعمل على المحور العصبى Axon

٤-١- نقــل النبضــة على طور المحور : النبضة العصبية التى تتولد وتتوالد على امتداد العصب أو المحور يجب أن تنتقل عبر الشق العصبى لمزيد من الانتشار والتكاثر . النبضــة العصــبية لا تأتــى منفردة ولكن فى قطار من النبضات . بسبب نقل النبضة فى المحــور هــو ظاهرة شاملة أو لا ظاهرة فإن التكرارية وليس القيمة لكل نبضة هى التى تحــدد شدة الإشارة . الأن أصبحت هذه الميكانيكية معروفة جيداً وسوف نتناولها بالشرح المختصر فى هذا المقام .

الأيـــونات لا تســـتطيع المـــرور بحـــرية فى غشاء الخلية لأنها مصنوعة من طبقة مـــزدوجة من الليبيدات . هذا يجعل فى الإمكان حدوث تركيزات مختلفة من نفس الأيون داخـــل وخـــارج غشـــاء الجسم العصبى . القيم الفعلية فى الداخل لبعض الأيونات الهامة تســـاوى ٤٠٠ – ١٤٠ ملليمول بوتاسيوم m K+ ، ٥ – ٢٠ ملليمور صوديوم m M Na+ ، ٠,٠٤ إلـــى ٠,١ × ١٠$^{-٣}$ ملليمول كالسيوم mM Ca+2 ، ٢٠ ملليمول كلورين CL- بينما التركيزات فى الخارج قد تصل إلى ٢٠ mM بوتاسيوم ، ٤٥٠ mM صوديوم ، ١ – ٢ mM كالســـيوم ، ١٦٠ mM كلـــورين . غشاء الخلية العصبية غير منفذ نسبيا لأيـــونات الصوديوم ولكنه يفتح كثيراً أو قليلاً لأيونات الكلوريد ولكن عنده نفاذية منظمة لأيـــونات البوتاسيوم عند الراحة . الانتشار خلال ما يطلق عليه قنوات التسرب لما تحت تـــدرج لتركيـــز لبعض أيونات البوتاسيوم المشحونة إيجابيا تؤدى إلى حدوث اختلاف فى الجهد الكهربى بين داخل وخارج الجسم العصبى . الاختلاف فى الفولت بما يقارب – ٧٠ مللـــيفولت يســـمى جهـــد الراحة (سالب فى الداخل) والذى يمثل مجال عالى الشدة لأن الغشـــاء متناهى الدقة . التركيز العالى من أيون البوتاسوم K+ فى الداخل يصان ببعض البروتينات والتى تضخ K+ مرة أخرى فى الخلية .

توجد ثقوب أو قنوات فى الغشاء والتى قد تدع أيونات مختلفة بالمرور عندما تفتح . هـــذه القـــنوات تغلق والبوابات من نوعين أساسيين . أحد الأنواع يفتح عن طريق ارتباط جـــزئيات إشـــارة مخـــتلفة والتى تعمل كمفاتيح . يقال عن هذه القنوات المبوبة بالارتباط Ligand gated . القنوات الأخرى تفتح عندما يقع فرق الفولت تحت الحد الحرج . يقال عن هذه القنوات المبوبة بالفولت Voltage gated .

الحـــوادث التـــى تحـــدث عندما تسافر الإشارة على طول المحور وتنتقل عندئذ إلى الخلـــية المســـتقبلة عـــند العقد العصبية ليست متناهية التعقيد وبعض المعلومات عن هذه الميكانيكـــية ذات أهمية فى فهم كيفية إحداث فعل بعض المبيدات . مرور النبضة العصبية عـــند نقطة على المحور ترتبط بخفض مفاجىء وقد يكون عكسى فى فرق الفولت من – ٧٠ إلى + ٣٠ ملليفولت عند هذه النقطة . هذا يؤدى فى البداية إلى فتح قنوات الصوديوم المبوبة بالفولت مما يسمح بدخول أيونات الصوديوم الموجبة إلى الخلية والتى تحفز نزول أو خفـــض الفولت . بعد ذلك فإن هذا يؤدى إلى فتح قنوات البوتاسيوم المنشطة الفولت . هـــذا يضاد خفض الفولت لأن أيونات البوتاسيوم تتدفق خارجيا . فتح قنوات الصوديوم لن تـــؤدى إلى خفض وانعكاس فرق الجهد الكهربى عند موقع القناة المفتوحة فقط ولكن إلى خفـــض الفولت قليلاً لما تحت المحور مما يسبب فتح قنوات الصوديوم عند هذه النقطة مع تدفـــق الصـــوديوم عـــند هـــذه النقطة ومن ثم يحدث تكاثر لنبضة الإشارة قليلاً لما تحت المحـــور. قنوات الصوديوم تغلق أوتوماتيكياً بعد فترة قصيرة جداً من الوقت . فتح قنوات أيـــون البوتاســـيوم يحـــدث مـــع تأخير قصير وتقفل ببطء قليل لحد أكبر . تدفق أيونات

البوتاســيوم +K تعــوض لــتدفق أيونات الصوديوم +Na مما يعيد وضع جهد الراحة . بالإضافة إلى ذلك فإن أيونات الصوديوم تستمر فى الضخ للخارج والبوتاسيوم للداخل على حساب الادينوزين تراى فوسفات (ATP) بما يطلق عليه مضخة الأيونات Ion pump ومــن ثــم تحدث صيانة جهد الراحة وفرق تركيز الأيونات بين الداخل والخارج . يحدث امتصاص لايونين بوتاسيوم لكل ٣ أيونات صوديوم والتى تطرد بواسطة المضخة . توجد آلاف عديدة من هذه المضخات لكل ميكرومتر مربع فى غشاء الخلية . كما أنها بروتينات معزولة فإن هذه المضخات تعمل كإنزيم يحلل ATP (Na+ / K+ ATP ase أو Na+ / K+ pump والتــى تحــتاج صــوديوم وبوتاســيوم ومغنسيوم كعوامل مساعدة Co – Factors) . السموم العصبية ددت ، Ouabain (جليكوسيد قلبى) مثبطات قوية للإنزيم (Koch , 1969) ولكن مضخة الأيون لا يعتقد أنها تمثل الهدف الكبير للددت . هذا ولو أن الكائــنات الحية التى تعتمد كثيراً على النقل النشط للملح خارج خلاياها قد تكون شديدة الحساسية للددت .

النبضــة (خفــض فــى فرق الفولت) ترتبط بفتح وقفل البوابات تتقدم على طول المحــور حتــى تصل إلى العقدة العصبية حيث تموت . عندما تصل النبضة العصبية إلى الغشــاء قــبل العقــدى فإن الخفض فى جهد الغشاء يسمح بانسياب أيونات الكالسيوم فى الأطــراف خــلال قنوات الكالسيوم المبوبة بالفولت . هذه القنوات تقفل عادة ولكنها تفتح اســتجابة للخفض فى الفولت . تجدر التذكرة بأن تركيز الكالسيوم يساوى ١٠٠٠ مرة أو أكثــر أعلى على الجانب الخارجى عما هو الحال مع الجانب الداخلى ومن ثم فإن أيونات الكالســيوم تــتدفق فــى الخلية إذا كانت هناك إمكانية لحدوث ذلك . الارتفاع فى تركيز الكالســيوم داخــل الخلــية يكون متناهى القلة بسبب أن العقدة العصبية تستطيع باستبعاد الكالســيوم مــن السيتوبلازم عن طريق ضخه خارجاً عن الخلية أو أخذه وامتصاصه فى الأجسام بين الخلوية .

٤-٢- مبــيدات الآفــات **Pesticides** : البيرثــريودز والددت من أكثر المبيدات الحشرية أهمية فى هذه المنظومة . تبعاً لكيفية إحداث الفعل فإنها تقسم أحياناً إلى نوعين . الــنوع الأول يتضــمن الــددت ومشتقاته والبيرثريودز الخالية من مجموعة السيانو بينما مــركبات النوع الثانى تشمل البيرثريودز مع مجموعة α- سيانو – ٣ – فينوكسى بنزيل كحــول . النوع الأول يسبب ارتجافات فى كل الجسم Tremors بينما النوع الثانى يسبب الــرَيالة Salivation و Choreoathetosis . الحشــرات تظهر كذلك أعراض مختلفة ولكنها غير مميزة.

لقــد أدت العديد من الأدلة إلى الاقتراح بأن الددت والبيرثريودز تتفاعل مع قنوات الصــوديوم المــبوبة بالفولت . البيرثريودز تطيل الفترة التى تظل فيها قنوات الصوديوم مفــتوحة . الفــتح والقفــل يحدث طبيعياً فى أقل من ميلليثانية عندما تمر النبضة . عندما

يحـــدث تسمم بالبيرثريودز يتأخر القفل ويتسرب الصوديوم خارجا فى الوقت الذى كانت القــناة يجــب أن تقفـــل . هـــذا التـــيار الذيلى Tail current يكون مميز بدجة أكبر فى البيرثـــريودز مـــن النوع الثانى وقد يدوم لدقائق . لا يتحقق جهد الراحة ولا يمر النبضة بشـــكل متناســـق ولكن تصبح كما فى قطار جهد الفعل لأن أو بسبب ضرورة رفع الجهد الواطى للوصول إلى الحد الحرج لجهد الفعل Action potential .

قـــنوات الصـــوديوم يحـــتمل أن يكـــون فيها مواقع ارتباط قد تكون ستة مع السموم المخـــتلفة . إلـــى جانب الددت ومشتقاته فإن السموم من النباتات والعقارب وشقائق نعمان البحـــر والبـــرمائيات وغيرها لها طرق إحداث الفعل عن طريق الارتباط بواحد من هذه المواقع . من الأهمية كذلك معرفة حدوث عبور المقاومة Cross- resistance بين جميع مشـــتقات الـــددت والبيرثـــريودز . هـــذا النوع من المقاومة يطلق عليه مقاومة الصرع Knockdown resistance (Kdr) . الحساسية المنخفضة تتسبب بواسطة الطفرة وحيدة الموضـــع . يســـود الاعتقاد بحدوث هذه الظاهرة بواسطة نوع من بروتين موقع الارتباط محـــدثا حساسية أقل . الحمض الأمينى ليوسين ٩٩٣ فى بروتين قناة الصوديوم يتغير إلى فينـــيل الانـــين فى الذباب المنزلى . الذباب السوبر Kdr يملك بالإضافة طفرة أخرى فى نفس الجين وهى استبدال المثيونين ٩١٨ إلى ثريونين (Ingles et al.,1997) .

٤-٣- البيرثـــريودز Pyrethroids : البيرثـــريودز تكون مجموعة متجانسة من المبـــيدات بعضـــها يحدث طبيعياً والعديد من مشتقات مخلقة من هذه المركبات الطبيعية . البيرثريودز الطبيعية يتحصل عليها من زهور البيرثروم وهى مادة مستخلصة من أزهار بعض أنواع الكريزانثيم . البيرثروم يتكون من ٦ أسترات تحدث طبيعياً اثنان يشار إليهما فـــى بعـــض الأحـــيان بيرثرينات Pyrethrins والأخرى تعرف بالسنيرينات Cinerins والجاسمولينات Jasmolins .

فـــى الـــبداية كـــان البيرثـــروم يصـــنع بتجفـــيف وسحق الأزهار الكلية . الآن يتم الاستخلاص من النباتات التى تحتوى على المواد الفعالة وتستخدم عادة . ولو أن البيرثروم شـــديد الســـمية على الثدييات عندما يحقن فإن سميته عندما يحقن أو يتم التعرض له عن طريق الجلد تكون سميته منخفضة . هذا الوضع لا يشابه ما يحدث مع مفصليات الأرجل حيث أن البيرثروم شديد السمية حتى لو تم التعرض له خلال الطبقة السطحية أو من خلال التناول .

Pyrethrum (from Chrysanthemum)

Pyrethrum I

Pyrethrum II

Cinerin I

Cinerin II

Jasmolin I

Jasmolin II

لقـــد تم تمييز أداء البيرثروم بحلول عام ١٨٢٠ حيث استخدمت كمبيد حشرى سريع المفعـــول . التركيب الكيميائى للبيرثرينات عرف عام ١٩٢٤ . البيرثروم مبيد ناجح جداً ولكـــن تـــوجد بعـــض المشاكل مصاحبة للاستخدام . الاسترات التى تحدث طبيعياً تنهار بسهولة بواسطة الضوء والمركبات غير ثابتة مما يؤدى إلى سهولة وسرعة الأكسدة عندما يتعـــرض للهـــواء وضوء الشمس . تؤدى الأكسدة إلى فقد سمية المركبات . البيرثريودز الطبيعـــية تحتوى كذلك على تراكيب تجعلها عرضة بشكل إجبارى لسرعة فقد السمية فى الكائن المستهدف . نتيجة لهذه الخاصية كان يباع البيرثروم فى صورة مستحلب زيتى مع

إضـــافة مواد مثبتة . جهد وكفاءة البيرثريودز الطبيعية كنماذج لتطوير المشتقات التخليقية مـــع نفس التأثيرات أو افضل بدون أى مشاكل عن عدم الثبات كانت من الأمور الواضحة فـــى مـــرحلة مبكرة . لقد حدثت طفرة فى تطور المشتقات المخلقة فى الستينات عندما بدأ العـــالم M. Elliott ومعاونـــوه فـــى محطـــة تجارب Rothamsted بإنجلترا دراسات مستفيضـــة علـــى ميكانيكـــيات إحداث الفعل والعلاقة بين التركيب والفاعلية للبيريثرويدز الطبيعية ومشتقاتها المخلقة . من المنشورات المركزية (1973 , 1978) Elliott et , al., . مـــن الإصـــدرات المـــرجعية الحديـــثة عـــن البيرثـــريودز تلك التى أجريت بواسطة الشـــركة اليابانية سوميتومو كيميكل ذات نشاط ملحوظ فى Soderlund et al., 2002 . بحـــوث البيرثـــريودز المخلقة . لقد كان الهدف من هذه المجهودات واضحاً وتم تلخيصه بواسطة Casida and Quigstad (1998) :

١- الثبات الضوئى دون شبيه عن الانهيار الحيوى Biodegradability .

٢- الســـمية الاختـــيارية التـــى تـــرجع إلـــى تخصصـــية الموقع المستهدف (مثل بيورســـمثرين) أو الانهـــيار التمثيلى (سمية منخفضة لمشابه الترانس عما هو الحال مع سيس – سيكلوبروبان كربوكسيليت) .

٣- تحوير كل جزء من الجزىء مع الاحتفاظ بالنشاط والفاعلية .

٤- صـــيانة الكفـــاءة الابادية العالية على الحشرات مع تحجيم السمية على الأسماك (كما فى المركب اللا استرى سيلافلوفين) .

٥- تطور المركبات الفعالة كمدخنات وكمبيدات حشرية أرضية (مثل تفلوثرين) .

٦- موائمة الفاعلية للسماح بخفض التلوث البيئى .

لقـــد كـــان التطور ناجحاً جداً وكانت معظم المركبات متناهية السمية على الحشرات والعديـــد مـــن اللافقاريـــات الأخرى . الجدول (٧-١) يوضح زيادة كفاءة المركبات ضد الحشرات . كذلك يوضح بعض الأمثلة عن تطور البيرثريودز .

المـــركب الأكثر تميزاً ولفتاً للنظر فى القائمة ربما يكون البيرمثرين حيث أنه مركب تركيبـــى يتميز بالثبات العالى والفعل المتميز على الحشرات عما هو الحال مع البيرثرويد الطبيعـــى . لم يمر وقت طويل حتى تم معرفة والأخذ فى الحسبان الاختلاف فى الفاعلية بـــين مخـــتلف المشـــابهات الفـــراغية . البيرمثرين عبارة عن مخلوط راسيمى ولكن فى المنـــتجات التى يطلق عليها – Bio كما فى بيو الليثرين وبيوريسمثرين وكذلك دلتا مثرين والعديد من البيرثريودز الأخرى الجديدة والمشابهات الفراغية غير الفعالة التى تم التخلص مـــنها . الدلـــتا مثـــرين يحتوى على مجموعة سيانو مما جعل من المشابهات الصور فى المـــرايا ممكنة وهو المركب الذى ثبت أنه الأكثر فاعلية . المواد بدون شق سيكلوبروبان

وجدت كذلك . الفينفاليرات تم تطويره بواسطة شركة سوميتومو كيميكل اليابانية ووصف عام ١٩٧٤ بينما المشابه الأكثر فاعلية وجد ووصف عام ١٩٧٩ .

esfenvalerate:

جدول (٧-١) : أمثلة توضح تطور البيرثريودز مع زيادة الكفاءة

Name and year of publication	LD50, µg/fly	Structure
Pyrethrin I 1820	0.33	
Allethrin 1949	0.1	
4-Allylbenzyl-chrysanthemate 1965	0.02	
Bioresmethrin 1967	0.005	
Permethrin 1973	0.002	
Deltamethrin 1974	0.0003	

silafluofen

التشـــابه التركيبـــى مع البيرثريودز الأخرى ليس هو العامل المحدد . حتى المركب الأكثر اختلافا المسمى سيلافلوفين Silafluofen المحتوى على Sillicium والذى يحتوى علـــى حلقـــة السيكلوبروبان ورابطة الإستر . المركب متميز من حيث سميته الشديدة جدا على الأسماك علاوة على تأثيراته الجيدة على الحشرات .

silafluofen

الســـمية على الفقاريات لا تزداد بنفس المعدل فى حالة السمية على اللافقاريات مما يجعل من البيرثريودز المخلقة أفضل بوجه عام وهى مبيدات أكثر اختيارية عما هو الحال مع البيرثريودز الطبيعية .

مـــن أول المـــواد التى تم تطويرها البيرمثرين . هذه المادة تختلف من البيرثريودز الطبيعـــية فـــى أنه تم إحلال مجموعتى المثيل بذرات الكلورين وتم تغيير السلسلة الجانبية غيـــر الثابـــتة ومـــن ثـــم أصبحت المادة غير سهلة الانهيار بواسطة الأكسدة الضوئية أو الإنزيمات فى الحشرات .

pyrethrin I (from Chrysanthemum

permethrin (Synthetic)

Chlorine makes the molecule less vulnerable to oxidation

The phenyl-ether structure makes the substance less vulnerable to UV light

الكلورين يجعل المركب اقل ميلا للاكسدة

تركيب الفينيل – اثير يجعل المادة أقل ميلا للانهيار بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

يلي المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية مجموعة مبيدات البيرثيرويد وهى الأكثر توسعاً . ولو أن التراكيب والتسمية والأسماء فى غاية التعقيد ومع ذلك يمكن تمييزها بسهولة عن طريق الاسم والتركيب . معظم البيرثريودز تحتوى على مجموعة سيكلوبروبان يتم إحلالها مع مجموعة كربوكسيل إستريز فى الوضع (1) مع مجموعتى مثيل فى الوضع (2) ومجموعة أيزوبيوتيل فى الوضع (3) . بدلاً من مجموعة الأيزوبيوتيل قد توجد مجموعة أخرى قريبة فى الشبه لحد ما . الجزء الكحولى يحتوى على تركيب حلقي واكسجينن وروابط زوجية أو أى تركيب عطرى . الجزء الكحولى قد يحتوى على مركز به ذرة كربون غير متماثلة Chiral كما فى البيرثرينات والدلتا مثرين (لا يوجد فى البيرمثرين) . الأسماء الكيميائية طويلة ومعقدة . كمثال فإن البيرثريود ذات الاسم الشائع البسيط " بيو اللثيرين " له الاسم .

Bioallethrin (RS) -3- allyl -2- methyl -4- oxocyclo pent -2- enyl (1 R, 3R) - 2,2- dimethyl -3- (2- methylprop -1- enyl) cyclopropanecarboxylate from the International Union of pure and Applied Chemistry (IUPAC) .

فى عام ١٩٩٤ ذكر إصدار The pesticide manual ٣٣ بيريثرويدز كلها ما عدا خمسة منها كانت تحتوى فى الاسم على المقطع Thrin – الخمسة المستثناة من هذا المقطع كانت التسمية تنتهى بنهايات مثل Thrinate أو Valerate – أو مازالت تسمى بالعدد (RU 15525) . الإصدار الحالى يحتوى على ٤١ بيرثيرويدز مع نفس النظام فى التسمية (Fomlin , 1994 , 2000) . من الأهمية أن يظل فى الأذهان حقيقة أنه توجد اختلافات كبيرة فى النشاط الحيوى بين مختلف المشابهات الفراغية .

٤-٤- الددت ومشتقاته DDT and its analogues : لقد تم تخليق الددت لأول مرة بواسطة (1874) , Zeidler . لقد كان هذا الباحث مهما بتخليق المركبات العضوية ولكنه لم يميز أو يتوصل لخصائص هذا المركب المتميزة كمبيد حشرى والتى وضعت مع الحماس بواسطة (1950) West and Campbell . بعد ذلك قام الباحث Dr Muller ومعاونوه فى شركة J.R. Geigy S.A. فى بازل بسويسرا خلال الاختبارات التقليدية بالكشف عن النشاط الابادى للمركب على الحشرات . نود التذكرة بعدم اليقين الكبير حول ميكانيكية السمية خلال وبعد الحرب العالمية الثانية مباشرة . من أحدى الفرضيات الشائعة التى روجت بواسطة الباحث Hubert Martin أن الددت يغطى ثلاثة متطلبات :

١- القابلية للنفاذ والتركيز فى موقع إحداث الفعل .

٢- ثبات مناسب للوصول إلى هذا الموقع .

٣- القدرة على تحرير وإطلاق كلوريد الأيدروجين عندما يدمص على موقع إحداث الفعل .

انفراد كلوريد الأيدروجين HCL يعتقد أنه ضرورى . النقطتين الأوليتين ذات أهمية وحتى اليوم مازالت صحيحتين بينما النقطة الأخيرة ولو أنها عضدت بواسطة العديد من اعتبارات العلاقة بين التركيب والفاعلية ليست صحيحة . على سبيل المثال إذا حدث تبادل لذرة الكلورين وذرة الأيدروجين على مجموعة الاثيان فإن فقد كلوريد الأيدروجين Dehydrochloriantion فى المحاليل القلوية تكون تقريبا متشابهة لما يحدث فى الددت ولكن سميتها تكون أقل كثيراً . إحلالات البارا – بارا – كلورين فى غاية الأهمية بالنسبة للسمية ولا يمكن إزالتها أو تحريكها لمواضع الأورثو ومن فقد الفاعلية والنشاط . لذلك أتضح من البداية ومبكرا فى العصر الذهبى للددت أن الشكل والحجم والترتيب الالكترونى Electronic configuration كانت من المعايير الهامة بخلاف الفاعلية . ولو أن موقع إحداث الفعل المعروفة (فى قنوات الصوديوم لمحور العصب) لم تكن معروفة فى ذلك الوقت لأن ميكانيكية تكاثر النبضة لم تكن معروفة إلا أنه تم تحديد أن الددت سم عصبى . لقد قام الباحثان (1950) West and Campbell بالاقتباس من مقولة Smith الذى

أجـــرى بعض الدراسات على المنّ ,F.F. Smith , J. Eron. Entomol, 39 , 383) (1946 : " الأعـــراض التى لوحظت فى حشرات المنّ المعامل تتوافق مع الدليل الآخر الـــذى يمثل على الأقل جزء من فعل الددت على أنه سم عصبى " الأن تم الاستقرار على أن الـــددت يعمل على نفس الموقع كما فى معظم البيرثريودز ولكن قد يكون هناك بعض مـــن عـــدم اليقـــين حـــول التأثير الممكن عند مضخة الصوديوم . لقد وجد أن الجمبرى Artemia saliha وكـــذلك طـــيور البحـــر والثعابين حساسة للددت . هذه الكائنات فيها مضـــخات صـــوديوم نشـــطة تخفض من تركيز الملح بين الخلوى بواسطة ضخ أيونات الصـــوديوم فى الخارج على حساب ATP . هذا ولو أن تثبيط ATP – ases لوحظ مع الايدروكربونات الكلوريينية (يمكن الرجوع إلى Janicki and Kinter , 1971).

لقـــد قام Muller بنفسه وغيره من رجالات الحشرات باختيار سلسلة من المركبات شـــبيهة بالددت بهدف الوصول وتأكيد العلاقة بين التركيب والفاعلية . من أكثر المركبات التـــى أســـفرت عنها هذه الدراسات بخلاف الددت مبيد ميثوكسى كلور الذى يحتوى على مجامـــيع P,P'- methoxy بدلا من مجاميع P,P-chloro . مجاميع الميثوكسى لها نفس الحجم والشكل تقريبا كما فى مجاميع الكلورو .

الميثوكســـى كلـــور أقل ثباتا بشكل كبير وأصبح شائعا عندما تأكد من التلوث البيئى الذى يحدثه الددت . مجاميع الميثوكسى يسهل مهاجمتها بواسطة إنزيمات الأكسدة (Cyp enzymes) . مجامـــيع الاثيل فى الوضع بارا ممكنة كذلك كما فى مركب بيرثان . هناك مشـــتق آخر للددت أكثر فاعلية كدواء وهو الديكوفول . فيما يلى توضيح لتراكيب الددت وبعض المشتقات الأكثر أهمية :

p,p'-DDT

p,p'-DDE

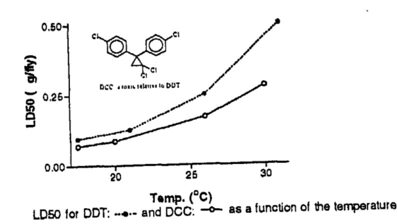
methoxychlor

o,p'-DDT

nonactive DDT analogue

dicofol

تجــدر ملاحظــة أن الــددت ومشــتقاته والبيرثيرويدر لها تدرج سالب مع الحرارة لإحــداث الســمية (تزداد قيمة LD50 مع زيادة الحرارة) . الشكل (٧-٢) يعتمد على بــيانات (1961) Holan . لقــد قــام هولان بتقدير سمية العديد من مشتقات الددت التى تحــتوى على هالوسيكلوبروبان فى محاولة لإيجاد علاقة بين السمية والأشكال الجزيئية . DCC (١,١ - داى - " بارا - كلوروفينيل - ٢,٢ - دايكلوروسيكلوبروبان) سام أيضا . هناك دراسات جديدة عن العلاقة بين التركيب والفاعلية لمشتقات الددت تلك التى أجريت بواسطة Nishimura and Dkimoto عام ١٩٩٧ .



LD50 for DDT: --•-- and DCC: —o— as a function of the temperature

شــكل (٧-٢) : سمية مشتقات الهالوسيكلوربروبان للددت . قيم LD50 للددت و Dcc وعلاقتها بالحرارة . يلاحظ أن الددت ومشتقاته والبيرثريودز لا يعتمد على الــتفاعل الكيميائــى ليكون سام . المركبات تميل للثبات كما فى حالة الددت . (Holan, G. 1969. Nature, 221, 1025 - 1029)

المركب الكيميائى الذى يستخدم لنقل الإشارة إلى الخلية التالية يجمع فى وعاء صغير فى العقدة الطرفية العصبية . أيونات الكالسيوم عند تركيز ١ - ١٠ ميكرومول فى العقدة الطــرفية العصــبية تقلل من حاجز الطاقة بين أغشية الخلية والأغشية الوعائية بما يسمح للأغشــية بالاندماج . مادة النقل المخزنة فى الأوعية تفرغ من الشحنة فى الشق فى نقطة الاتصــال العصــبى . لقد تم حساب أن نبضة واحدة إلى الوصلة العصبية العضلية تحرر

٣٠٠ من الأوعية . الناقل أسيتايل كولين يخزن فى الأوعية التى تحتوى على ٥٠٠٠ إلى ١٠٠٠٠ من جزيئات الأسيتايل كولين . تأخذ أقل كثيراً من ميللثيانية لتحرير الأسيتايل كولين للانتشار عبر شق نقطة الاتصال العصبى حيث يرتبط ببروتينات ارتباط خاصة تقع فى الغشاء ما بعد نقطة الاتصال . المستقبلات عبارة عن بروتينات تكون قنوات عبر الغشاء . فى العادة تكون مقفولة ولكنها تفتح استجابة للارتباط بالأسيتايل كولين بما يسمح للصوديوم بالانسياب للداخل بينما يخرج البوتاسيوم . يقال عن القنوات أنها مبوبة كيميائياً والأسيتايل كولين هو المفتاح على عكس القنوات المبوبة كهربياً بالفولت مع الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم كما ذكر سابقاً . كل جزء فى القناة يتطلب جزئين أسيتايل كولين كى يفتح .

الجهد الكهربى عند الغشاء ما بعد نقطة الاتصال العصبية ينخفض بسبب انطلاق الصوديوم . الخفض يعتمد على كم من البوابات تفتح ولأى مدة ستظل فى هذا الوضع . إذا تم فتح عدد كافى من البوابات ولفترة كافية فإن فرق الفولت عبر الغشاء ما بعد الاتصال العصبى يتناقص بشكل كافى لفتح قنوات الصوديوم المبوبة بالفولت ومن ثم فإن فرق الفولت يتناقص باضطراد وجهد الفعل يتحقق .

٥-١- نقاط الاتصال العصبى المثبطة Inhibitory synapses : بعض نقاط الاتصال العصبى تفرد مواد ناقلة لا تنقص جهد الغشاء عبر غشاء خلف نقط الاتصال ولكن على العكس تزيدها بواسطة الارتباط على مواقع المستقبل عند بروتينات القناة الخاصة . يقال عن نقاط الاتصال هذه بالمثبطة لأنها عندما تنشط تسبب تثبيط نقل الإشارات من نقاط الاتصال المثارة مثل نقاط الكولينية Cholinergic . معظم القنوات للكلوريد من هذا النوع . ولو أن أيونات الكلوريد لا تستطيع التدفق بحرية عبر الغشاء فإن التركيزات من الكلوريد فى الخارج والداخل تكون كما لو كانت تفعل هذا الفعل . بسبب الاختلاف الكهربى فى الفولت فإن الاختلاف فى التركيز فى الخارج عن الداخل قد يكون مؤثراً (٥٧٠ ميكرومول فى الخارج فى مقابل ٤٠ ميكرومول فى الداخل) . يقال عن التركيزات أنها فى حالة اتزان عند الجهد الكهربى فى الراحة . فتح قنوات الصوديوم تجعل فى الإمكان دخول الكلوريد لأن التركيز يكون عالى كثيراً فى الخارج . تدفق الكلوريد يخفض من تأثير تدفق الصوديوم الذى يتسبب عن فتح قنوات الصوديوم . الجهد قد يصبح أكثر سالبية عن الجهد فى مرحلة الراحة بواسطة تدفق الكلوريد . الإشارات القوية (مثل مواد النقل المثارة كما فى الأستيل كولين) مطلوبة لخلق جهد فعل عندما تستقبل الإشارات المثبطة . من أكثر مواد النقل أهمية التى تعمل على قنوات الكلوريد يحتمل أن تكون جاما حامض الأمينوبيوتيريك (Gamma – aminobutyric acid . GABA)

لقد أجريت العديد من الأبحاث على مستقبلات الجابا وقنوات الصوديوم التى تقوم بتنظيمها بسبب أن العديد من الأدوية الهامة تلطف نشاطها . أدوية النوم مثل باربيتيورات والمسكنات مثل بنزوديازيبينات من الأمثلة الهامة كذلك .

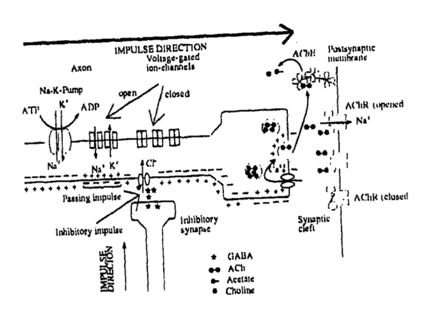
الجابا – نقط الاتصال المثبطة توجد كذلك فى الحشرات واللافقاريات الأخرى وهى أهداف للعديد من المبيدات وبعضها فى غاية النشاط .

الخصائص السامة لمعظم هذه المبيدات تقع وتكمن في فعلها التثبيطى عند واحد أو أكثر من مواضع الارتباط على جابا الحشرة – قنوات أيون الكلوريد المبوبة . التراكيب الكيميائية لهذه المواد مختلفة ومن الصعوبة إيجاد علاقة بين التركيب والفاعلية . المبيدات الحشرية الكلورينية الحلقية اللندين وجاما – بيوثيرولاكتونات مثل التوكسين النباتى بيكروتوكسينين تملك عدد من الخصائص التركيبية بشيوع ومتطلبات دنيا للنشاط الابادى ضد الحشرات للعديد من هذه المواد المحدثة للتشنجات تتمثل فى وجود اثنين على الأقل من المراكز السالبة كهربيا ومنطقة واحدة من الموضع الاستراتى أو الكاره للماء Hydrophobicity . هذه النظرية تشرح كيف أن مدى من هذه التراكيب التى لا ترتبط مع بعضها لها طرق إحداث فعل متشابهة . سادات قناة الكلوريد فى الغالب تقسم فى أربعة مجاميع : A , B , C , D تبعا لمواقع الارتباط الفعلية الخاصة بكل منها . معظم المبيدات الحشرية (لندين – توكسافين – سيكلودايين) تقع فى المجموعة A . النوع C يتضمن الفيبرونيل والمجموعة D تشمل الأفيرميكتينات . المجموعة B لا تتضمن أى مبيد حشرى. فى هذا المقام سوف نركز على إعطاء وصف مختصر لأكثر المبيدات الحشرية أهمية . الشكل (٧-٣) يلخص حوادث مرور النبضة على امتداد المحور إلى نقطة الاتصال .

٥-٢- مبيدات الآفات Pesticides

٥-٢-١- اللندين Lindane : لقد اكتشفت الخصائص الابادية ضد الحشرات للندين فى الصناعات الكيميائية الامبراطورية (ICI) بإنجلترا عام ١٩٤٢ ولكن الهكساكلورو سيكلوهكسانات (HCH's) تم تخليقها بواسطة الباحث Faraday فى فترة مبكرة ١٨٢٥. لقد بدأت الدراسات والبحوث التى أدت إلى الحصول على المبيد " لندين " متأخرا فى معامل ICI حيث استهدف الباحثون الحصول على مركب كيميائى يقتل خنافس اللفت . لقد قاموا باختبار فاعلية HCH وغيره من المركبات المخلقة . لقد كان من السهل تخليق مركبات HCH من خلال نفخ غاز الكلورين خلال البنزين وفى نفس الوقت تتم الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية UV . فى هذه الحالة يضاف الكلورين للبنزين لتكون HCH غير العطرى . بدون UV يتم إحلال الكلورين بالأيدروجين للحصول على مركب هكساكلوروبنزين العطرى (BHC) . هذا ولو أن تخليق HCH يعطى مخلوط من العديد

مـــن المشـــابهات الفراغية بسبب أن ذرات الكلورين يمكن أن تكون فى وضع محيطى أو محورى .



شـــكل (٧-٣) : رسم مبسط لبعض الحوادث التى تحدث فى المحور وعند نقط الاتصال عـــندما تمـــر النبضـــة العصبية . عند موضع واحد (P) للمحور تحدث الحوادث التالية عند مرور النبضة .

١- قـــبل وصول النبضة فإن فرق الفولت يكون فى جهد الراحة . قنوات الصوديوم Na+ والبوتاسيوم K+ تغلق .

٢- قبل أن تصل النبضة فى الحال إلى الموضع (P) ولكنها تصل إلى موضع قريب جدا منه فإن فتح قنوات الصوديوم سوف ينقص فرق الفولت عند الموضع (P) . خفض الفولت يؤدى إلى فتح مختصر لقنوات الصوديوم ويتدفق أيون الصوديوم

٣- تدفـــق أيـــونات الصـــوديوم يخفـــض فرق جهد الفولت حتى لاحقا ويسبب جهد مخفض عند نقطة فيما وراء محور العصب .

٤- تقفل قنوات الصوديوم ولكن قنوات البوتاسيوم تظل مفتوحة لفترة .

٥- هذا يؤدى إلى استعادة جهد الراحة .

٦- مضـــخة الأيونات تلقى الصوديوم خارجا والبوتاسيوم فى الداخل لحساب الطاقة مـــن جـــزىء ATP ممـــا يؤدى إلى استعادة فرق التركيز للأيونات فى خارج وداخل الخلية .

هذه الحوادث تحدث فى تتابع سريع جدا . ولو أنه يوجد قصور ذاتى فى النظام الذى يصـــون كل نبضة كحادثة متفردة متميزة . عندما تصل النبضة إلى نقطة الاتصال يحدث فتح لقنوات الكالسيوم والأوعية مع مادة النقل تغلق بالغشاء ومادة النقل تنفرد فى شق نقطة الاتصـــال . مواد النقل تعمل كمفاتيح للبوابات على قنوات الأيونات على الغشاء خلف بين نقـــط الاتصـــال . مـــادة الـــنقل من نقاط الاتصال المثبطة (مثل GABA) تفتح قنوات الكلـــوريد التـــى تخفض أو توقف فعل تدفق أيونات الصوديوم على فرق الفولت والعودة الرجعية الموجبة تحدث على قنوات الصوديوم .

البروفيسور Hassel بجامعة أوسلو حصل على جائزة نوبل فى الكيمياء بسبب عمله علـــى تطابـــق أو تناســـق Conformations لمـــركب HCH's وغيـــرها من مشتقات السيكلوهكســـان . لقد تحصل على العديد من المشابهات وهى تسعة ولكن واحد منها فقط وهـــو مشابه الجاما Gamma- isomer مفيد كمبيد حشرى . أربعة من المشابهات الفا ، بيتا ، جاما ، دلتا تم وصفها بواسطة Van der Linden فى ١٩١٢ (Berichte , 45, 236 , 1912) . لـــم يتم عزل مشابه الجاما وأطلق عليه اللندين أو جاما – CHC . لقد أدى التخليق للحصول على ١٠ – ٤٥% ألفا . ٥ – ١٢% بيتا ، ٣ – ٤% دلتا ونقط ١٠ – ١٤% مـــن مشابه جاما المفيد . لقد افترض أنه بسبب أن تركيب الندين مشابه لتركيب الأنيوســـيتول Inositol فإن سميته ترجع إلى التداخل مع تمثيل الاينوسيتول ولو أن أهمية الانيوسيتول فوسفات فى نظام الإشارات الداخلية للخلية كان غير معروف . لقد اتضح أن اللـــندين يثـــبط نمـــو الخميـــرة وأن إضـافة inositol – I للوسط يعكس التثبيط . بعض التأثيـــرات الســـامة للـــندين وغيرها من المشابهات قد يمكن تفسيرها بواسطة التداخل مع الانيوسيتول فى تحويل الإشارة بسبب أن الانيوسيتول المفسفر تلعب دوراً هاما فى تحويل الإشـــارة فـــيما يطلـــق عليه مستقبلات التمثيل الغذائى Metabotrophic receptors . المســـتقبلات المســـكارينية Muscarinic وصفت كمثال جيد . الآن اتفق إلى أن السبب الرئيسى لسمية اللندين يتمثل فى انسداد قنوات الكلورين المبوبة مع الجابا GABA محدثة تحفيز فى الارتجافات فى الحشرة والثدييات .

أعـــراض التسمم تتوافق مع هذه النظرية وكانت معروفة فى الأيام الأولى . لقد كتب West and Capbell (1950) المقولة الأتية فى صفحة ٥١١ :

" عـــندما تظهـــر الأعراض تكون النهاية مرئية ولا يوجد إلا القليل لإنقاذ الحيوان . أعراض التسمم الحاد بمركب الجامكسان تتطور بسرعة وتشمل التتابع التالى بالترتيب " :

- زيادة معدل التنفس وفى بعض الأحيان يكون كبيرا جدا .
- عدم الراحة Restlessness مصحوبا بتبول متكرر Micturition .
- تشنجات عضلية متقطعة فى كل الجسم .
- الريالة ، يصر بأسنانه ، نزيف من الفم وبروز اللسان .
- حركة ارتدادية وفقد التوازن وشقلبة .
- تراجع الدماغ وانقباضات ولهاث وعض .
- الانهيار Collapse والموت .
- حالات فائقة الحدة ويديم قطار الحوادث هذا ٤٠ - ١٢٠ دقيقة والحيوانات الأكثر مقاومة تدوم فى الحياة لمدة ١٢ - ٢٠ ساعة .

لقد أجريت بحوث جديدة عن كيفية إحداث الفعل لمبيد اللندين فى Pejuelo et al., (1997) . السموم المحدثة للارتجاجات بسبب انسداد GABA تعطى أعراض متشابهة . لقد كان لمركبات لورازيبام والديازيبام فعل عكسى لقنوات الكلوريد وقد تعطى حقنا فى الـوريد كمضـاد تسمم Antidote (٠,١ مللجم / كجم من وزن الجسم تبعا لما ذكر فى كتاب Cassarett and Doulis Toxicology , 2001) .

٥-٢-٢- مركب فيبرونيل Fipronil : الفيبرونيل مبيد حشرى جيد شديد الفاعلية التـى تسـد قناة الكلوريد بواسطة الارتباط على موقع اللواستراتى Allosteric site أو الارتبـاط بصـورة غيـر عكسية Irreversibly . توجد علاقة جيدة بين الارتباط على

المستقبل خارج الجسم والنشاط الابادى على الحشرات للفيبرونيل والمواد المرتبطة به المختلفة (Ozoe et al ., 2000) . بسبب الثبات العالى للمركب والنشاط الابادى طويل المدى لم يتم الموافقة على هذا المبيد فى جميع الدول . الأكسدة الضوئية تؤدى للحصول على مركبات شديدة الفاعلية . لقد كان الفيبرونيل بديل فعال فى مكافحة الجراد ولكن وبسبب ثباته العالى فإنه قد يضر بالجزء المتوطن من أحياء الصحراء .

٥-٢-٣- المبيدات الحشرية الحلقية Cyclodiene insecticides : المبيدات الحشرية الحلقية القديمة مثل الألدرين والديلدرين والهبتاكلور والكلوردين واللندين والاندوسلفان تعمل كمضادات لقنوات الجابا . هذه المواد مازالت تمثل بعض المشاكل كملوثات بيئية لأن العديد منها شديد الثبات فى الكائنات الحية والتربة والرواسب . هذه المركبات ذات تراكيب غير دقيقة مميزة Clumsy structure . لقد أدخل الاندوسلفان عام ١٩٥٦ ومازال يستخدم بينما المركبات الأخرى قدمت بين الفترة ١٩٤٨ و ١٩٥٠ . يلاحظ أن الديلدرين ناتج أكسدة الألدرين . الايبوكسيدات غير ثابتة وهى تتحلل مائيا للديولات أو تتكسر إلى الاينولات (رابطة زوجية ومجموعة أيدروكسيل) . قد يتكون الديلدرين فى التربة والكائنات الحية من الالدرين وهى شديدة الثبات .

endosulfan aldrin dieldrin

٥-٢-٤- أفيرميكتينات **Avermectins** : من المجموعات الهامة فى المبيدات الحشرية الأفيرميكتينات والتى تعمل بشكل مختلف بواسطة كونه محدث للتوتر Agonists وليس مضاد Antagonists كما فى المركبات الأخرى حيث تعمل على قناة الكلوريد . الافيرميكتينات تنتج بواسطة بكتريا ستربتومايسيس افيرمتيليس . موقع الارتباط مختلف والمقاومة المشتركة للفيبرونيل والسيكلودايين واللندين لا تحدث . أعراض السمية فى الحشرات والثدييات مختلفة . الثدييات التى تتسمم بالأفيرميكتينات تظهر فرط الهياج وعدم التناسق العضلى وارتجافات يتبعها كساح وشلل . فى الحشرات والنيماتودا لا يحدث طور فرط الهياج . الأعراض فى توافق أكثر مع كيفية إحداث الفعل على المستوى الجزيئى .

مـــن الأهمـــية ملاحظـــة أن التداخل مع مواقع الارتباط المنتظمة على قنوات الكلوريد لا تتضمن عمل أو كسر الروابط التكافلية . المبيدات فى هذا القسم تكون ثابتة .

٥-٣- نقاط الاتصال المنشطة بالكولين The Cholinergic synapses : مواد النقل لا ترتبط اشتراكيا بموقع المستقبل ولكنها تنشره بعيدا . الارتباط والتفرق تتبع قانون فعـــل الكـــتلة لذلك فإن التركيزات العالية من الناقلات فى شق نقطة الاتصال سوف تؤدى لارتباط جزئيات أكثر على المستقبل مع حدوث إشارات أقوى . قبل وصول النبضة التالية فـــإن تركيز مادة النقل فى شق المشبك Synaptic cleft يجب أن يختزل سواء بالانتشار للخارج أو الامتصاص فى الخلايا المشتركة أو بالانهيار الإنزيمى . من الأكثر أهمية هو إنزيم الأسيتايل كولين استريز الذى يؤدى إلى انهيار الأسيتايل كولين كما ذكر قبلا .

الشـــبك الـــذى تســـتخدم الأسيتايل كولين (ACh) كمادة ناقلة تعتبر الهدف لمدى عريض من المبيدات ومن ثم تحتاج لوصف أكثر تفصيلا . يستخدم الأسيتايل كولين كمادة ناقلة فى جميع أنواع المملكة الحيوانية تقريبا ولكن على أجزاء مختلفة من الجهاز العصبى . يوجد كذلك فى الحيوانات مفردة الخلية وحتى فى النباتات . الإنزيمات التى تحفز التحلل المائى للأسيتايل كولين وهى الكولين إستريز توجد كذلك فى مختلف الكائنات الحية التى لا يـــوجد فـــيها جهاز عصبى . فى الحشرات وغيرها من مفصليات الأرجل فإن ACh هو الناقل للرسائل من الخلايا العصبية الحسية إلى الجهاز العصبى المركزى (CNS) وفى داخـــل الجهـــاز العصـــبى المركـــزى ولكن لا ينقلها من الأجسام العصبية الحركية إلى العضلات الهيكلية حيث الناقل هو الجلوتامات . فى الحلقيات Annelids فإن الناقل المثير للهـــياج لعضـــلات جدار الجسم هو الأسيتايل كولين كما هو الحال مع الوصلات العصبية العضلية فى الفقاريات .

يـــوجد نوعان من الشبك الكلولينية يطلق عليهما الشبك النيكوتينية والمسكارنية على التوالـــى بســـبب أن الأغشية خلف الشبك فيها مستقبلات حساسة للنيكوتين أو المسكارين ولذلك فإنهما كلاهما ذوات حساسية للأسيتايل كولين .

nicotine muscarine

المسكارين Muscarine يوجد فى بعض أنواع عش الغراب فى العديد من الأجناس خاصة الجنس Clitocybe ولكن توجد كميات صغيرة كذلك فى الذباب أجاريك Agaric Amanita muscaria . الوظيفة الايكولوجية لهذا السم العصبى فى الفطريات غير مفهومة جيدا . فى الثدييات تظهر الأعراض التقليدية على صورة عدم الراحة والالتهابات والهياج وغزارة العرق والريالة ومتاعب فى التنفس ونبض ضعيف وصغر حدقة العين . هذه الأعراض تتوافق مع الفعل التوترى Agonistic عند الشبك الكولينية فى الجهاز العصبى الطرفى الباراسمبثاوى . النيكوتين يوجد فى العديد من النباتات خاصة الدخان حيث يحتمل أن يقوم بحماية النباتات من هجوم الحشرات . تستخدم مستخلصات الدخان كمبيد حشرى ملامس ومدخن النيكوتين يعمل فى شبك العقد العصبية فى الحشرات والجهاز العصبى المركزى وفى الشبك النيكوتينية فى النظم الذاتية للفقاريات وكذلك فى وصلاتها العصبية العضلية . الأعراض فى الإنسان تشمل الريالة وضعف العضلات والتليف والانقباضات المزمنة وتوقف التنفس . التناول اليومى الكبير بواسطة الإنسان شائع الحدوث بسبب الفعل التنشيطى للنيكوتين . النيكوتين يسبب مشاكل إدمان خطيرة والنيكوتين نفسه والمواد المرتبطة به يسبب مرضية ووفاة مبكرة فى ملايين البشر على مستوى العالم . مستقبلات النيكوتين تقع فى قنوات الصوديوم فى الأغشية للشبك الخلفية فى بعض أجزاء الأجهزة العصبية . ارتباط جزئيان من الأسيتايل كولين تفتح القنوات مما يؤدى إلى تدفق الصوديوم ونقل النبضة . أعراض التسمم يشار إليها بالنيكوتينية والمسكارينية تبعاً لأجزاء الجهاز العصبى التى تأثرت .

الأعراض المسكارينية تشمل ضيق فى بؤبؤ العين Miosis والقيء والإسهال وبطء ضربات القلب Bradychardia ودمار الأوعية القلبية . الأعراض المسكارينية ترجع إلى التنشيط الجهاز العصبى الطرفى الباراسمبثاوى .

الأعراض النيكوتينية تشمل الريالة والقيء وضعف العضلات والتليف (سريع ، احتقانات غير منتظمة فى العضلات) Fibrillation وانقباضات مزمنة وتوقف التنفس . الأعراض تتسبب بواسطة فرط تنشيط العقد العصبية الذاتية والوصلات العصبية العضلية فى العضلات الإرادية .

توجد اختلافات تركيبية أساسية بين نظم المستقبل المسكارينى والنيكوتينى . حيث أن المستقبل النيكوتينى يتكون من خمسة تحت وحدات يشار إليها كمثال الفا ، بيتا ، جاما ، دلتا ، إبسيلون $\alpha , \beta , \gamma , \delta , E$ ويكون لها التراكيب $\ldots \alpha_2 , \beta , \gamma , \delta$ فإن المستقبل المسكارينى عبارة عن سلسلة ببتيد واحدة . هذه السلسلة تتقاطع على شكل متصالب Crisscrosses أغشية الخلية سبعة مرات . عندما يرتبط الأسيتايل كولين (أو المسكارين أو أى مادة تحدث التوتر) على موقع المستقبل الذى يقع على جزء من جزىء المستقبل خارج الغشاء يبدأ شلال أو طوفان من التفاعلات الكيميائية فى الداخل . توجد أنواع عديدة

من المستقبلات المسكارينية وهى تنتمى لعائلة كبيرة يشار إليها G – بروتين – مستقبلات مــزدوجة . لقــد درست هذه المستقبلات باستفاضة ومن يريد مزيد من التفاصيل الرجوع إلــى كتاب بيولوجيا الخلية (Alberts et al., 2002) . لقد تيسرت دراسة المستقبلات المســكارينية بواسطة تيسر مواد الربط المعلمة إشعاعيا التى ترتبط بشكل متخصص وذات القابلية العالية لها . مركب استر حامض البنزيليك للمركب QNB (3- quinuclidinol) مضـــاد قـــوى للمستقبل المسكارينى الذى يمكن تعليمه إشعاعيا . المركب يرتبط بشكل متخصــص وإجبــارى مع جميع أنواع المستقبلات المسكارينية ومن ثم يستخدم كمركب يحــدث العجز فى الحرب الكيميائية ولكنه وسيلة ممتازة فى بحوث العصبية الكيميائية أو الكيمياء العصبية .

QNB

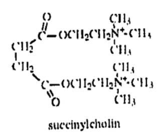
سم الأفعى المخططة فى آسيا الشرقية تحتوى على α – bungarotoxin الذى يرتبط حصــرياً وبقابلــية شديدة على المستقبلات النيكوتينية . هذه المادة والمواد الأخرى تكشف الــنقاب على أن الحشرات واللافقاريات الأخرى كما هو الحال مع الفقاريات تملك نوعى مستقبلات الأسيتايل كولين .

٥-٣-١- الأتــروبين Atropine : فى اتجاه وثيق الصلة بعلوم المبيدات المضاد للتســمم الأتــروبين Antagonist . هذا السم يرتبط كذلك بشكل متخصص بالمستقبلات المســكارينية حــيث يقـــوم بمنع وإيقاف فعل وتأثير الأسيتايل كولين ACh . الأعراض معــاكس لتلك التى تسبب بواسطة المسكارين أو الأسيتايل كولين (اتساع بؤبؤ العين ، فم جــاف ، تثبــيط العــرق ، إســراع ضربات القلب ، خفقان سريع للقلب Palpitations والهلوســة وهذيان الحمى Dilirium) . الأتروبين مضاد تسمم هام عندما يحدث التسمم بواسطة مبيد حشرى يحدث تثبيط إنزيم الكولين إستريز .

atropine

tubocurarine chloride

مـــركب Tubocuraine مضاد طبيعى هام يعمل على تعطيل المستقبلات النيكوتينية ولكـــن بســـبب عدم قدرته على النفاذ فى المخ فإنها تعمل أساساً على الوصلات العصبية العضـــلية مســـبباً الشلل دون إحداث خلل فى الوعى أو يعمل كمخدر Anesthetic . لقد اســـتخدم كسم فى السيوف ولكنه يفيد كذلك كدواء لارتخاء العضلات خلال الجراحة . هذا المـــركب وغيـــره مـــن المركبات ذات نفس طرق إحداث الفعل لا يحدث التشوه بدرجة متناهية إذا لم يعطى مع مخدر عام . يمكن رؤية الأشياء والسمع والشعور ولكن لا يمكن تحـــريك الأصـــابع مـــع الحاجة لمساعدة التنفس . الأتروبين والتوبوكورارين يوجدان فى مخـــتلف النـــباتات Chondodendron tomentosum , Atropa belladonna ومـــن المحـــتمل أن يعمـــل علـــى حمايـــة النـــبات من حيوانات الرعى . مادة سكسينيل كولين Suucinylchalin مادة مخلقة تستخدم لارتخاء العضلات Muscle relaxant ولها نفس الصـــفات الفســـيولوجية للتوبوكورارين . من الأفضل أن تستخدم هذه المادة عند الجراحة لأنها تنهار بسرعة جداً إلى مواد غير سامة بواسطة إنزيمات بيوتيريل كولين إستريز فى دم معظم المرضى .



succinylcholin

٥-٣-٢- نيكوتيـــــنويدز . ونيونيكوتيـــــنويدز Nicotinoids and neonicotenoids : لقد استخدم النيكوتين وبعض مشتقاته لفترة طويلة كمبيدات حشرية ولكن الآن يستخدم مستقبل الأسيتايل كولين النيكوتينى (nAChR) كهدف للقسم الجديد من المـــركبات المخلقـــة المعـــروفة بالاســـم نيونيكوتيـــنويدز . لقد كان مركب ايميداكلوبريد Imidacloprid أول مركب سوق تجارياً من هذا القسم من المبيدات الحشرية . النيكوتين ومشـــتقاته يحـــتوى علىأساس نتروجين حيث أنه عند درجة الحموضة الفسيولوجية يلتقط بـــروتون لـــيكون أيـــون موجب حيث أن النيونيكوتينيودز يحتوى على مجموعة بيريديل كلورينية أو مجموعة أخرى غير متجانسة الحلقة والتى تعمل على سحب الالكترونات من مجمـــوعة الايمـــيدو ومـــن ثم تجعلها موجبة دون أن تجعلها بروتونية . الايميداكلوربريد وغيـــره مـــن النيونيكوتينيويدز يرتبط اختيارياً بمستقبلات الأسيتايل كولين النيكوتينية فى

الحشـــرات . بسبب أنه غير أيونية فإنها تنفذ بسهولة فى الجهاز العصبى فى الحشرات . العديـــد من هذه المركبات ذات سمية منخفضة جدا على الفقاريات والنيماتودا والقشريات وتســتخدم بشــكل متكرر ضد الطفيليات الخارجية مثل القمل على القطط والكلاب ولكنها فعالة كذلك في وقاية المزروعات . على سبيل المثال فإن النيتنبيرام Nitenpyram يمكن أن يستخدم رشا على المجموع الخضرى ضد الحشرات الماصة على الأرز بمعدل ١٥ – ٧٥ م / هكتار ولكن LC50 بعد ٢٤ ساعة على الدافتيا أكبر من ١٠ جم / لتر وكذلك فإن LD50 لذكـــور الجـــرذان تســـاوى ١٦٨٠ مللجم / كجم والمستوى الفعال غير الملاحظ (NOEL) (ســـنتان) للذكور وإناث الجرذان قدرت ووجدت تساوى ١٢٩ ، ٥٤ مللجم / كجـــم علـــى التوالـــى . الفاعلـــية لا تختلف عن الدلتا مثرين (تقارن بالفنثيون وهو مبيد فوســـفورى عضوى أو المركبات الأخرى الفوسفاتية الموصـــى به بمعدلات ٦٠ – ١٢٠٠ جـــم / هكـــتار اعـــتماداً علـــى نوع المحصول والآفة وطور الآفة وطريقة المعاملة) . الاستخدام البيطرى للنيونيكوتنيودز وصفت بالتفصيل بواسطة Kramer and Mancka (2001) والـــذى تـــناول الأساس التوكسيكولوجي والصيدلانى للايميداكلوبريد وغيره من النيونيكوتينيودز . تركيب بعض هذه المركبات موضح كما يلى :

clothianidin

dinotefuran

imidacloprid

nitenpyram

thiamethoxam

nithiazin

إضـــافة إلـــى الحلقـــة غيـــر المتجانســـة الساحبة للالكترونات فإنها تملك مجموعة نيتروميثلين والنيتروايمين أو السيانو إيمين التى تميز المستقبل فى الحشرات عما هو الحال مـــع مســـتقبل الأســـيتل كولين النيكوتينى للفقاريات (Tomizawu et al., 1995 a,b , Yamamoto et al., 1995) . النيونيكوتينويدز فيها خصائص ملائمة هى :

- مدى عريض من الفاعلية ضد الآفات الحشرية .
- سمية منخفضة نسبياً ضد الفقاريات .
- كيفية إحداث فعل جديدة .

لقد تم تطوير النيونيكتينويدز أساسا فى اليابان ولكن الايميداكلوبريد تم بيعه وتسويقه بواسطة شركة باير الألمانية . Bayer AG .

قلـــيل مـــن مواصفات الكارتاب والنيكوتين والنيونيكوتينويدز أخذت من كتيب The pesticide Manunl (Tomlia , 2000) وهـــى مدونـــة فى الجدول (٧-٢) مع بعض المبـــيدات الأخـــرى . النيونيكوتينيودز لها سمية منخفضة جدا على الأسماك ولا تدمص خـــلال جلد الثدييات ولا تحدث التهابات أو حساسية . البيرثريودز (ومجموعة الددت) لها ارتباط سالب بالحرارة حيث أن هذه المبيدات الحشرية تكون أكثر فاعلية فى الجو الدافىء .

جدول (٧-٢) : سمية النيونيكوتينويدز بالمقارنة مع بعض السموم العصبية الأخرى

Name	Rat (Male) Oral LD50 (mg/kg)	NOEL Rat (2 yeas) (mg/kg in food)	Toxicity Class (WHO)	Daphnia EC50 (mg/kg)	Application Rates (g/ha)
Acetamiprid	217	7.1	-	> 200	75 - 700
Cartap	345	10	Xn	-	400 - 1000
Clothianidin	-	-	-	-	-
Dinotefuran	2804	100	-	>1000	100 – 200
Imidacloprid	450	-	II	85	-
Nicotine	55	-	Jb	0.24	-
Nitenpyran	1680	129	-	-	15 – 400
Thiamethoxam	1563	-	III	> 100	10 – 200
Fipronil	97	0.02	II	0.19	10 – 80
Carbaryl	850	200	II	0.0016	250 – 2000

٥-٣-٣- الكارتاب Cartap : الكارتاب مبيد حشرى هام أيضا يعمل على موقع المستقبل الأسيتايل كولين النيكوتينى . المركب يسبب إيقاف التغذية فى الحشرات وهو مبيد جهازى وله سمية منخفضة على الثدييات . يظن أن الكارتاب مبيد حشرى تام . الكارتاب غير سام بذاته ولكنه يتحول بيولوجيا إلى مركب محدث للتوتر كولينى Sereistoxin .

$$\begin{array}{l} NH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}SCH_2 \diagdown \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad CH{-}N \\ NH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}SCH_2 \diagup \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

cartap

٥-٤- قنوات الكالسيوم كأهداف ممكنة للمبيدات الحشرية : مستوى الكالسيوم فى داخل الخلايا تحت سيطرة مشددة . فتح قنوات الكالسيوم المبوبة بالفولت فى الشبك العصبى تتسبب بواسطة النبضة العصبية حيث توجه انفراد مادة الناقل . الكالسيوم له دور هام جداً فى نقل النبضة . بداية حدوث النكرزة يوجه بواسطة زيادة تركيز الكالسيوم بسبب أن العديد من إنزيمات التحلل المائى تنشط . قناة الكالسيوم تعتبر أهداف ممتازة للمبيدات الحشرية . جنس الشجيرات الأمريكية الاستوائية والأشجار (Ryania) تحتوى على مركبات ذات خواص إبادية على الحشرات فى القلف ولكنها تطحن وتستخدم كمبيد حشرى تجارى . الريانيا وصفت عام ١٩٤٥ (Pepper and Carruth , I.Ecen. Entomo., 38 , 59) . المادة الفعالة Ryanodine ينشط قنوات الكالسيوم فى الشبكة الساركوبلازمية (العضلية) . يبدو أن المركب له نفس موقع إحداث الفعل الرئيسى فى داخل الخلية ولكن يتوقع ظهور مبيدات حشرية جديدة مع قنوات الكالسيوم كهدف .

جدول (٧-٣) : مواضع إحداث الفعل على الخلايا العصبية لأهم المبيدات الحشرية ومضاد التسمم الأتروبين

الموقع	المادة	الفعل	التتابع
* قنوات الصوديوم	ددت - بيرثريودز	يثبط القفل المناسب للقنوات	جهد الراحة لا يجدد كليا وتنتج قطار من النبضات الكاذبة ويتبعها ارتجافات وأعراض أخرى
* مستقبل الجابا	فيبرونيل - لندين - سيكلوذايين	تثبط فتح قنوات الكلوريد	تثبط الإشارات من الشبك المثبطة
* مستقبل ACh	الأتروبين	مسد مضاد ، يثبط النقل	الشلل ويخفض من تأثيرات النيكوتينويدز و ACh ، يفيد كمضاد تسمم ضد المبيدات الفوسفورية العضوية والكاربامات
* مستقبل ACh	نيكوتين - نيونيكوتينويدز	تسبب إشارات كاذبة فى الشبك الكولينية	فرط التنشيط مع ارتجافات وشلل
* AChE	المبيدات الحشرية الفوسفورية - الكاربامات	تحلل مائى للأسيتايل كولين مسببا فرط تنشيط للشبك الكولينية	

٦- الملخص

يوجد عدد ضخم من السموم من الحيوانات والنباتات وكذلك المبيدات الحشرية وكيميائيات الحروب التى تعمل على المواضع التى وصفت أعلاه فى الجهاز العصبى . الجدول (٧-٣) يلخص طرق إحداث الفعل للمجاميع الرئيسية من المبيدات الحشرية التى تعمل على الأعصاب .

الباب الثامن

المبيدات التى تعمل كجزئيات إشارية

فـــى هذا المقام سوف نركز على الهورمونات والفرومونات والكيرومونات . السموم مـــثل الديوكســـينات والعديد من السموم تعمل من خلال تداخلها مع نظم الإشارات مسببة انقسام الخلايا . هذه المواد تسبب أن تقوم الجينات بنسخ الحامض النووى "رنا RNA" وكذلك كما فى السموم العصبية وتتداخل مع فعل جزئيات الإشارة .

١- هورمونات الحشرات Insect hormones

الكثير من الوصف التالى يعتمد على إصدارات :

Dhadialla et al., (1998) Eto and Kuwano (1992) , Gullan and Cranston (2000) , Rockstein (1978) , Yu and Terriere (1974) , and Zeleny et al., (1997) .

١-١- مبحث الغدد الصماء فى الحشرات Insect endocrinology : الكثير من التفاصـــيل عن تشريحية والكيمياء الحيوية فى تطور الحشرات من البيضة وحتى الحشرة الكاملـــة معروفة . النمو والتطور تنظم بصراحة بواسطة الهورمونات وتركيز الهورمون الجنســـى والمطلـــق من الأمور الحيوية لحدوث هذا التنظيم بشكل صحيح . الهورمونات تـــتحكم فى تخليق الكيوتيكل والانسلاخ والنضج الجنسى وتميز اللون والتناسل وغيرها . الأعضاء الصماء للحشرات ذات نوعان : الخلايا الإفرازية العصبية Neurosecretory cells داخـــل الجهـــاز العصـــبى والغدد الصماء الخاصة مثل كوربورا آللاتا ، كوربورا كارديكا والغدد الصدرية الأمامية Prothoracic الكوربورا كارديكا عبارة عن زوج من الأعضـــاء يـــرتبطان عن قرب بالوعاء الرئيسى (الأورطى) . الكوربورا اللاتا والغدد الصدرية الأمامية عبارة عن أجسام غدية أكثر انتشاراً .

الانســـلاخ Molting الذى يعرف بأنه انفصال جزء من الغطاء الخارجى كجزء من عملـــية الـــنمو الـــدورى وهـــو محورى لتطور الحشرات . انفراد استيرويدات الانسلاخ Ecdysteroids مـــن الغـــدد الصـــدرية الأمامية يتحكم فيه بواسطة ببتيد عصبى يسمى هورمـــون الصدر الأمامى Prothoracic tropic أو PTTH الذى ينتج بواسطة الخلايا المفـــرزة العصبية وتنفرد بواسطة غدة كوربورا كارديكا . استيرويدات الانسلاخ مسئولة عن البرمجة الخلوية فى تعاون مع هورمونات الحداثة Juvenile hormones التى تفرز

مـــن غـــدة كوربورا اللاتا . هومرونات الحداثة (JHs) تنظم نتيجة أو مخرج الانسلاخ حيث ستكون اليرقة الجديدة أو العذراء هى الطور التالى بعد الانسلاخ . عندما تكون كمية JH التـــى تفـــرز عالية فإن البشرة الخارجية تبرمج للتشكل Metamorphosis وتكوين العذراء (فى الحشرات كاملة التطور Holometabolous) .

هورمـــون الغـــدة الصدرية الأمامية وهورمون الانسلاخ فى غاية الأهمية فى بداية ونهاية عملية الانسلاخ . PTTH عبارة عن بروتين صغير يتكون من وحدتين متطابقتين مـــن ١٠٩ حمض أمينى . ولو أنه مختلف فى التركيب الأولى إلا أنه له شكل مشابه لذلك كمـــا فـــى عوامل النمو العصبى وغيرها من عوامل النمو فى الفقاريات وقد تقسم معا مع الـــرتبة الســـوبر من البروتينات . هورمون الانسلاخ E closion hormone عبارة عن ببتـــيد عصـــبى من ٦٢ حمض أمينى يلعب دورا مكملا فى توجيه السلوك عند نهاية كل انســـلاخ . علـــى الأقـــل يعـــتقد أن ثلاثـــة مجاميع على الأقل من الخلايا هى المستهدفة للهورمـــون كـــل مـــنها يوضـــح زيادة فى الرسول بين الخلوى من المونوفوسفات ذات الجوانوسين الحلقى (c GMP) .

١-٢- هورمـــون الحداثة Juvenile hormone : هورمون الحداثة التى يفرز مـــن زائـــدة صغيرة تحت المخ (كوربورا ألالاتم) تحدد نتيجة الانسلاخ وتعرف على أنه انســـلاخ الطبقة الخارجية لكيوتيكل الجسم . أربعة أو أكثر من مشتقات Sesquiterpene تكـــون الهورمـــونات الطبيعية . تخلق هذه المركبات من خلال خطوات عديدة من مرافق الإنزيم الأسيتايل A (CoA) A عبر الميثالونات وتوجد كذلك فى القشريات . مستقبل JH ينتمـــى إلى أساس Helix – loop – helix (b HLS) – PAS من عائلة منظمات النسخ كما ذكر فى كتيب البيولوجيا الجزيئية (Alberts et al., 2002) .

فـــى نهاية الثلاثينيات وبداية الأربعينيات وجد الباحثان Bouhiol and Piepho فى دراساتهم على دودة الحرير Bondyx ودودة الشمع Galleria mellonella على التوالى أن إزالـــة غـــدة كوربـــورا ألالاتا من الطور اليرقى المبكر أدى إلى تشكل أو نشوء مبكر Precocious وإنـــتاج عـــذارى وحشـــرات كاملة Miniature بينما زرع غدة كوربورا ألالاتـــا يمنع التشكل ويؤدى إلى إنتاج يرقة عملاقة . التركيز يحدد ما إذا كان طور اليرقة أو العـــذراء أو الحشـــرة الكاملـــة الناضجة سوف تتكون . خلال التطور ينخفض تركيز الهورمـــون . عندما يوجد الهورمون بتركيزات عالية يستتبع الانسلاخ طور يرقى جديد . عـــندما يحـــدث العدد العادى من انسلاخات اليرقة فإن إنتاج هورمونات الحداثة يبطل أو يلغـــى وتنـــتج عذارى . هورمونات الحداثة تكون غائبة فى العذارى وتوجد فى الحشرات الكاملة التى فيه بعض الوظائف ترتبط بتطور المبيض .

هورمــونات الحداثــة تــنهار بسرعة بواسطة إنزيمات هيدروليزيس فائقة الأكسدة المــرتبطة بالبــروتين والكربوكسيل استريزيس . نواتج الانهيار ليس لها نشاط هورمونى وتخرج من الجسم على صورة سلفات . البروتين الحامل يحجبه من الانهيار وتركيزه هام لتنظيم كمية هورمون الحداثة JH النشط .

١-٢-١- ورق التواليت الأمريكى American paper towels : المواد الموجودة فــى النباتات التى تمثل وتطابق هورمونات الحداثة تم الكشف عنها نتيجة لظروف خاصة وأصــبحت مثار اهتمام الباحثين . فى بداية الستينيات قام دكتور K. Slama وهو حشرى مــن تشيكوسلوفاكيا بزيارة جامعة هارفارد كى يعمل على هورمونات الحشرات فى معمل دكــتور Williams . لقد أحضر معه من براغ سلالة معملية من بق الزيز فون الأوربى Pyrrhocoris apterus من غير متجانسة الأجنحة والتى استخدمت بكثرة فى الدراسات فــى علــم الأجــنة وبيولوجية التكاثر وعلم الغدد الصماء النظرى والتطبيقى وغيره من النواحــى المتعلقة بالكيمياء الحشرية الحيوية . لقد أدهش العالم أن حشرات البق لم تتطور طبيعــياً تحــت ظروف هارفارد . بدلاً من التطور العادى إلى حشرات كاملة النمو تطور اليرقات إلى بق به العديد من خصائص اليرقات والتى تموت قبل أن تنضج . لقد وجد أن الســبب كان وضع ورق التواليت فى أقفاص الحشرات حتى تختبىء فيها . ورق التواليت الأمريكى وورق جرائد نيويورك تايمز وجريدة دول ستريت والايفن ساينس كان لها تأثير ســىء على نمو الحشرات وتطورها ولكن كانت جرائد لندن تايمز وجريدة Nature كانتا ممتازتين . السبب فى هذا التفضيل للجرائد أو الإصدارات الأوربية أن الجرائد الأمريكية والإصدارات كانت تنتج من Abies belsamea . لقد أتضح أن الورق يحتوى على مادة كيميائــية طبيعــية أطلق عليها فيما بعد عامل الورق Paper factor يتداخل مع التطور الطبيعــى لليرقات . لقد تم عزل هذه المادة بنجاح ووجد أنها تعمل كهورمون حداثة . لقد أدى هــذا الكشــف لمــزيد مــن البحوث للحصول على مواد مخلقة وطبيعية ذات نشاط هورمونــى للحداثــة . لقــد وجد أن عامل الورق عبارة عن الميثيل استر للمونوسيكليك سيســكوتيربين أطلــق علــيه Juvabione . لقد وجدت كذلك مشتقات طبيعية أخرى من التــربينات لها نشاط كهورمونات حداثة ولكن بدرجات مختلفة . المبيدات المخلقة التى تم الحصول عليها فى هذا الوقت وتم تسويقها لم تكن من التربينويدز ولكن البعض (ميثوبرين وهيدروبين) كانت تماثل وتطابق هورمون الحداثة فى التركيب .

juvenile hormone

paper factor

R′, R″, and R‴: Either ethyl or methyl groups, and there are four analogues
JH O: All three R groups are ethyl
JH I: R′ and R″ are ethyl groups while R‴ is a methyl group
JH II: R′ is an ethyl group, while R″ and R‴ are methyl groups
JH III: All three are methyl groups

١-٢-٢- هورمــونات الحداثــة المثيــرة للتوتــر كمبــيدات JH ageists as pesticides : الميثوبــرين Methoprene مشـــابه هورمون الحداثة JH mimic يمنع الــتطور ويســتخدم لمكافحــة مــدى عريض من الحشرات خاصة ثنائية الأجنحة والنمل الفرعوني وكذلك الخنافس وبعض الحشرات متجانسة الأجنحة . المركب له سمية منخفضة علـــى الثدييات وسمية منخفضة كذلك على الحشرات مثل النحل . لقد كان الميثوبرين أول مبيد تم تسويقه ذات نشاط كهورمون حداثة وله تركيب يرتبط بتراكيب هورمونات الحداثة بينما المبيدات الجديدة مثل فينوكسى كارب والبيريبروكسيفين والداى فينولان ينحرف كثيرا فى التركيب عن الهورمونات الحقيقية .

methoprene

hydroprene

fenoxycarb

pyriproxyfen

diofenolan

هورمون الانسلاخ اكديسون Ecdysone يحفز التشكل اليرقي – العذرى – Lerval pupal فـي غـياب هورمـون الحداثة JH أو المبيد ذات الفعالية كهورمون حداثة ولكن وجـود المـركبات الفعالـة يـؤدى إلى حدوث أطوار وسطية مثل طور يرقى جديد عند الانسـلاخ أو تطـور يرقى – عذرى ، يرقى – حورية ، يرقى – حشرة كاملة وجميعها أطـوار وسـطية لا تستطيع إنتاج حشرات كاملة عادية . العذارى المعاملة (مثل الديدان القارضة للدخان التى عوملت بالبيريبروكسفين) قد تتطور إلى حشرات كاملة عادية . هذا ولـو أن الإنـاث غيـر قادرة على وضع البيض بسبب أن المادة التى تحفز سلوك وضع البـيض بعـد التـزاوج لا تنطلق أو تتحرر فى الهيموليمف . لقد لوحظت كذلك تأثيرات فسيولوجية وسلوكية أخرى للمبيدات الحشرية ذات النشاط كهورمونات حداثة .

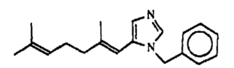
سمية المبيدات الحشرية ذات النشاط كهورمونات حداثة على الثدييات منخفضة جداً . فى نظام تقسيم المبيدات بواسطة هيئة الصحة لعالمية WHO وضعت جميع هذه المبيدات فـى القسم III . الجرعة النصفية القاتلة LD50 فى الجرذان عن طريق الفم تساوى أكبر مـن ٥٠٠٠ مللجـم / كجم والسمية على الأسماك والطيور منخفضة كذلك . لم توجد أية دلائـل على إحداث هذه المبيدات للتأثيرات الطفرية أو السرطانية أو التشوهات الخلقية . المبيدات النشطة كهورمونات حداثة ذات تأثير سام على يرقات النحل . (LD50 تساوى ٠,١ ميكروجرام / نحلة مع الهيدروبرين) ولكنها غير سامة على النحل البالغ .

١-٢-٣- المـواد المضـادة أو المضادات Antagonists : فى السابق كان يوجد سـبب للاعـتقاد بأن مثبطات إنزيمات CYP قد تؤثر على تخليق أو انهيار ستيرويدات الانسـلاخ Ecdysteroids وهورمـونات الحداثـة ومـن ثم تتداخل مع التطور العادى للحشـرات ... هـذه هى الحالة والوضع . البيرونيل بتوكسيد كمثبط معروف جيداً لإنزيم CYP والـذى اسـتخدم علـى نطاق واسع كمنشط للبيرثرينات حيث يؤخر تطور الذباب الأبـيض وغيـره مـن الحشرات لأيام قليلة . الميكانيكية قد تتمثل فى التداخل مع تمثيل هورمون الحداثة JH وليس نشاط هذا الهورمون .

هـناك عـدد عريض من المبيدات الفطرية تعمل من خلال تثبيط إنزيم CYP الهام لتخلـيق الارجوستيرول . هذه المبيدات الفطرية تحتوى فى التركيب على حلقة إيميدازول أو تـركيب حلقـى آخـر مع النتروجين والذى يرتبط بذرة حديد فى إنزيم CYP . لذلك يصـبح فـى الإمكـان إيجـاد بعض المثبطات المشابهة التى تعمل على تخليق هورمون الحداثـة. لقد قام الباحثان Eto and Kuwano (1992) بوصف كيف أن الايميدازولات ذات التـركيب المشـابه لهورمـون الحداثة JH تثبط تخليق هورمون الحداثة وتؤدى إلى حـدوث تعذيـر غيـر ناضـج فـى ديـدان الحرير . الخطوة الأخيرة من فرط التأكسد

Epoxidation يحتمل أن تكون هدف فعل الايميدازولات . من المثير للاهتمام ملاحظة أن الميثوبرين يعطل هذا التأثير .

من أكثر مشتقات الايميدازول فاعلية مع نشاط مضاد لهورمونات الحداثة المركب ١ – بنزيل – ٥ – (E) – ٦،٢ – دايمثيل – ٥،١ – هيباتودينيل) إيميدازول .



١-٣- هورمون الانسلاخ **Ecdysone** : من الأمور المتميزة ذات الخصوصية في الحشرات أنها تحتاج استيرولات Sterols في الغذاء . الحشرات غير قادرة على تحويل حامض ميفالونيك إلى سكوالين Squalene والخطوة من اسكوالين إيبوكسيد وحتى لانوستيرول يبدو أنها غائبة أو غير موجودة . غياب الإنزيمات التى تحول سكوالين إيبوكسيد إلى تركيب حلقى قد تكون ذات أهمية نشوؤية – فى تطور هورمونات الحداثة بواسطة حماية جزىء الهورمون الذى يملك رابطة ٣،٢ – إيبوكسيد من إمكانية حدوث الحلقية Cyclization . اللانوستيرول أو العديد من الاستيرولات الأخرى قد تحل بشكل كامل أو جزىء للكوليستيرول فى الغذاء ولكن بعض الاختلافات بين الأنواع لوحظت فى هذه المقدرة أو القابلية . الاستيرولات النباتية فى الغالب تعتبر احلالات ملائمة للكوليستيرول والعديد من الحشرات تستطيع الاعتماد على المعيشة التكافلية للفطريات Fungal symbionts فى المعدة لإنتاج أرجيستيرول . إلى جانب كونها بادئة لهورمون الانسلاخ Precursor فإن الاستيرولات من المكونات الهامة لشمع السطح فى جليد الحشرات كما أنها جزئيات حاملة لليبوبروتين والأغشية تحت الخلوية .

الكوليستيرول وغيره من الاستيرولات المتاحة من الغذاء أو من الكائنات الدقيقة فى المعدة تتحول إلى الهورمون الفعال ٢٠ – هيدروكسى ايكديسون (بيتا – اكسديسون أو اكديسثيرون) من خلال عديد من خطوات الأكسدة التى تتضمن إنزيمات CYP . الخطوة الأخيرة فى أكسدة الفا – اكديسون إلى بيتا – اكديسون والتى تحدث فى العديد من الأنسجة كما فى أعضاء الجسم التى تسمى الجسم الدهنى .

cholesterol → Various other sterols

Several steps

α–ecdysone →

20-hydroxyecdysone
β–ecdysone

إفراز هورمون الانسلاخ يبدأ العديد من العمليات البيوكيميائية الضرورية للانسلاخ . الخلايـــا فـــى البشـــرة تنشط لإنتاج كيوتيكل جديد وعندما يكون مستعداً فإن الحشرة تقوم بالـــتخلص مـــن جلدها القديم . الميكانيكية الجزيئية لهورمون الانسلاخ درس بالتفصيل . الهدف الجزيئى لهورمون الانسلاخ وغيره من ستيريودز الهورمون تتكون على الأقل من نـــوعان مـــن البـــروتين . مستقبل ستيرود الهورمون (EcR) والفوهة التنفسية الدقيقة Ultraspiracle (USP) . كلا EcR , USP عبارة عن أعضاء من مستقبل هورمون الاســـتيريود من العائلة السوبر مع خصائص ارتباطية . معقد ستيريود هورمون الانسلاخ EcR – USP يـــتكون والـــذى ينشـــط العديد من الجينات التى تشفر عوامل النسخ مثل البـــروتينات التى تنشط أو تخفض نشاط الجينات الأخرى والكميات المناسبة من إنزيمات البروتيسزيس وغيرها من الإنزيمات ضرورية لهدم التراكيب القديمة وبناء تراكيب جديدة فى وقت مع تحكم للتتابع .

١-٣-١- هورمـــونات الانسلاخ النباتية Phyto – ecdysones : من الواضح أن الاكديســـون أو مشتقاته التى له كيفية إحداث فعل مشابهة أو مضادة لابد وأن تحدث خلل فـــى الـــتطور العـــادى للحشرات ومن ثم يمكن أن تستخدم كمبيدات حشرية . مثبطات أو محفزات التخليق الحيوى لهورمونات الانسلاخ قد تتطور كذلك كمبيدات حشرية .

مـــن غير المستغرب أن عديد من النباتات تنتج ستيريودز الانسلاخ للدفاع عن نفسها ضد الآفات الحشرية المؤثرة . ما يطلق عليه الاكديسونات النباتية Phyto – ecdysones ذات تأثيـــر محفـــز جيد للانسلاخ وبعض منها قد يكون أكثر كفاءة من بيتا – اكديسون . عاريـــات الـــبذور Gymnosperms والســـرخس فـــى الغالـــب تحتوى على كثير من الاكديسونات النباتية . السرخس pteridium aquilium وريزومات السرخس المعروف Polypodium vulgare كمـــثال تحـــتوى على أكثر من ١% من الوزن الجاف بيتا – اكديســـون وتســـتخدم الريزومات كمصدر تجارى للبيتا – اكديسونات . النبات الطبى فى ســـيبريا Leuzea carthamoides درس حديـــثا بواسطة الباحث Zeleny ومعاونوه فى عام (١٩٩٧) . النبات يحتوى على الكثير من ٣٠٠ – ١٠٠٠ جزء فى المليون من ٢٠ – هيدروكسى اكديسون مكافىء فى الأوراق ولكن بالرغم من ذلك فإن عليه وفرة وغنى من مفصـــليات الأرجل بمجموع ١٢٦ نوع من بينها ٧٤ نوع تتغذى على الأوراق . ٣٣ من هـــذه الأنـــواع تكمـــل تطـــورها علـــى النـــباتات دون أية صعوبات ظاهرة . الحشرات والأكاروسات كانت من المجاميع التى لا يعرف إلا القليل عن فعل استيرويدات لأكديسون كمـــا فى العنكبوت الأحمر والكولميوللا وذات الأجنحة الأولية أو فى الأنواع ذات أجزاء الفـــم الثاقبة . ميكانيكيات عدم الحساسية قد تنتج من إزالة سيترويدات الاكديسون بواسطة الإخـــراج أو بواســـطة استخدام مواد أخرى مثل الهورمونات الداخلية . المركبات الفعالة كهورمونات حداثة توجد أيضا فى العديد من النباتات الأخرى إلى جانب نبات Abies .

١–٣–٢– ســـتيريودت الاكديسون المخلقة التى استخدمت كمبيدات حشرية : العديد مـــن ســـتيريود الاكديســـون المثيـــرة للتوتـــر Agonists ذات التـــراكيب المختلفة عن الاستيرولات اكتشفت واستخدمت كمبيدات حشرية خاصة من مشتقات داى أسيل هيدرازين ومـــنها Tebufenozide ، هالوفيـــنوزيد ، ميزوكسى فينوزيد ، RH 5849 وهو الرقم الكـــودى لشـــركة Rohm & Haas الذى بذلت مجهودات كبيرة فى تطور هذه المبيدات الحشـــرية غيـــر الســـامة . التيبيوفيـــنوزيد الميزوكسى فينوزيد يبدو أنه سام على يرقات حرشـــفية الأجـــنحة بينما غير سامة للأنواع الحشرية الأخرى أما مبيد هالوفينوزيد فعال أيضا ضد يرقات غمدية الأجنحة . هذه الاستيرويدات الاكديسون أكثر فاعلية عن البيتا – اكديســـون فـــى تحفيز الانسلاخ المميت فى جميع الأطوار اليرقية فى العديد من حشرات حرشفية الأجنحة .

ســـمية هذه المواد للحيوانات الأخرى بما فيها الإنسان منخفضة جدا . المركبات هذه غير محدثة للتأثيرات الطفرية وينظر إليها على أنها مركبات آمنة .

RH-5849

tebufenozide

halofenozide

methoxyfenozide

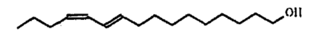
١-٣-٣- الأزاديـــراختين Azadirachtin : شجرة النيم Azadirachta indica متوطـــنة فـــي دول آسيا الأستوائية ولكنها تزرع على نطاق واسع في الأجزاء الدافئة في إفريقيا ووسط وجنوب أمريكا وآسيا . المستخلصات من نواة بذور النيم تعمل كمواد طاردة ومانعـــة للتغذية كما تحدث خلل في النمو . الأساس الفعال الرئيسي في النواة هو مركب أزاديـــراختين (AZ) وهـــي لـــيمونويد ذات تركيب في غاية التعقيد . يوجد كذلك مدى عـــريض مـــن مركبات أخرى . مواد النيم هذه تستطيع طرد الحشرات وتمنع الاستقرار وتثبـــيط التـــبويض وتثبيط أو تقليل تناول الطعام وتتداخل مع تنظيم النمو وتقلل من طول فترة حياة الحشرات الكاملة . الفعل المانع للتغذية للنيم لا يبدو أنه بسبب مكون لعدم التذوق Nongustatory لأن حقن أو المعاملة القمية لمشتقات النيم يمكن أن تقلل التغذية حتى لو لم تتأثـــر أجزاء الفم بشكل مباشر . كيفية إحداث الفعل البيوكيميائية غير مفهومة بالكامل ولكـــن يحـــتمل أن يعمـــل الأزاديراختين كمضاد لاستيرود الاكديسون بواسطة سد مواقع ســـتيرويد الاكديســـون . تثبيط الانسلاخ أو التطور الشاذ واحد من الأعراض الكثيرة التي تظهـــر مـــع التركيزات المنخفضة . المستخلص له كذلك خصائص أبادية ضد الفطريات والسمية على الثدييات منخفضة جداً .

azadiracthin

٢- المبيدات المحورة للسلوك Behavior – modifying pesticides

الحشـــرة تشبه الجندى من الطراز القديم ، الحشرات تعمل ما تؤمر به ، وعندما لا تكـــون هـــناك أوامر لا تفعل شيئاً (مقولة من Wright , 1963) . الأوامر تعطى فى الغالـــب على صورة إشارات كيميائية والتى تحفز بعض نواحى السلوك والتغير فى نظام الـــتطور فى الحشرة . الفورمونات هى أهم وأكثر المواد فاعلية ولكن الغذاء يحتوى على المـــواد التى تحفز أو تخفض التغذية ووضع البيض ... الخ . الذباب المنزلى كمثال مغرم كثيـــراً بـــبعض الأحماض الأمينية (مثل الليوسين) والنيوكلوتيدات (مثل GMP) التى تحفز سلوك التغذية (Robbins et al., 1965) . البعوض ينجذب لثانى أكسيد الكربون CO2 وهـــو تفاعل يعتقد أنه يثبط بواسطة ن ، ن – داى اثيل – بيتا – توليوآميد وبعض المـــركبات الأخـــرى التى تستخدم كمواد طاردة للحشرات . الميثيل – أيزو – أيوجينول مركب كيميائى متطاير يوجد فى أوراق الجزر وهو يحفز التبويض فى ذباب صدأ الجزر. الثديـــيات تســـتخدم كذلك الفورمونات . ذكور الكلاب كمثال تنشط جنسياً بواسطة رائحة الميثـــيل – ٤ – هيدروكسى بنزوات . عندما ترش كميات صغيرة من هذا المركب على الإنـــاث فـــى مـــرحلة الشبق Anestrous فإذا وضعت مع الذكور تصبح مهيجة جنسياً وتحاول الجماع معها (Goodwin et al عام ١٩٧٩) . إفرازات المهبل وجدت جاذبة بشكل كبير لذكور الهامستر الذهبى . دايمثيل داى سلفيد واحد من المكونات شديدة الجذب فـــى الإفراز (Singer et al., 1976) . المبيد الفطرى ثيرام ووفق على أنه ماد طاردة تمـــنع الرعـــى فـــى بساتين الفاكهة من قبل الغزلان وقد تستخدم فى الغابات ضد الفئران

وحـــيوانات الـــموس (Christignsen , 1979) . لقـــد وجدت آلاف من هذه المركبات ومازالت هناك آلاف أخرى فى طريقها للتعريف .



Bombykol — the pheromone from female silkworms, isolated by Butenandt et al. after 25 years of research

٢-١- تعـــريفات **Definitions** : المركبات التى تحور السلوك تنقسم إلى مرتبتان عريضـــتان هما الفورمونات وأشباه الكيميائيات " الليلوكيميائيات Allelochemicals . الفورمـــونات Pheromone عبارةعن مادة تفرز بواسطة الحيوان وهى تؤثر على سلوك وتطور حيوانات أخرى من نفس النوع " . لقد اقترح الاسم بواسطة :

Butenandt , Karlson , and Luscher in 1959 (Butenandt et al., 1959 ; Karlson and Butenandt , 1959 ; Karlson aand Luscher , 1959).

الألليلوكيميائـــيات تعمـــل بين الأنواع المختلفة وفى الغالب يطلق عليها كيرومونات Kairomones وهـــى تعنى أن المستقبل عنده ميزة تتمثل فى الإحساس بالمادة إذا كانت المـــادة تحقـــق فائـــدة للأنواع المطلقة فقط Emitter يطلق على الالليلوكيميكل الاللومون Allomone ولكـــن إذا كـــان كـــلا المطلق والمستقبل يستفيدا يطلق على الألليلوكيميكل بالســـنيومون Synomone . الـــرائحة مـــن الأزهـــار التى تجذب النحل قد يطلق عليها سنيومون .

تقسم الفورمونات إلى فورمونات تمهيدية Primer وفورمونات المطلق Releaser . الفورمونات تقسم كذلك تبعاً لنوع التفاعل التى تحدثها فى المستقبل إلى فورمونات الجنس وفورمونات التجمع وفومورنات التحذير . المواد التى تستخدم فى الطعوم لجذب الحيوانات تسمى جاذبات الشرك Lures . هذه قد تكون فورمونات أو مشتقات تخليقية للفورمونات أو غيـــرها من الجاذبات . لقد تم الكشف عن قليل من هذه المركبات ومازالت الآلاف فى انتظار التعريف . قيمة وكفاءة هذه المركبات فى مكافحة الآفات لم يتم تعريفه بشكل كامل. خـــلال الحقب الزمنية من ١٩٦٠ وحتى ١٩٨٠ كان هناك اعتقاد جدى بأن المواد الجاذبة Lures والطـــاردة Repellents سوف تحل كثيراً أو قليلاً محل المبيدات الأخرى . من الدراســـات المرجعية المثيرة للاهتمام فى الفترة الأولى من البحوث على الفورمونات هذه الموضوعات والكتب المختارة .

Silverstein (1981 , 1984) , Wilson (1963) , Wright (1963) , and Karlson and Butenandt (1959) , Rockstein's (1978) book Biochemistry

of Insects has two informative chapters , " Chemical Control of Behaviour – Intraspecific " (pp. 359 – 389) by N. Weaver aand " Chemical Control of Insects – Interspecific (pp. 391 – 418) and a Chapter about " Chemical Control of Insects by Pheromones ") pp. 419 – 464) by W.L. Roelfs. A book that gives details on recent developments is Insect pheromone Research (Carde and Minks, 1997).

الاهتمام المتنامى من قبل العامة عن النواحى السلبية لاستخدام المبيدات الحشرية هى القوة الدافعة لكثير من البحوث فى هذا المجال . وسائل التحليل الجديد مثل الكروماتوجرافى فى الغازى المزود بمطياف الكتلة GC – MS التى تم تطويرها بواسطة العلماء :

Professor Stina Stenhagen , University of Gothenburg and professor Ragnar Ryhage , Karolinska Institet , Solna , Sweden .

جعلت فى الإمكان تقدير وتحديد التراكيب الكيميائية للكميات الصغيرة من المواد الموجودة فى الرائحة . الرواد الأوائل (1959) Butenandt et al., كانوا يستخدمون كيلوجرامات من ديدان الحرير لإنتاج كميات صغيرة جداً من الفورمون Bombykol لتعريف تركيب المركبات الكيميائية .

٢-٢- الفورمونات **Pheromones** : كما ذكر قبلا تم التفرقة بين الفورمونات التمهيدية التى تؤثر على فسيولوجية المستقبل وفورمونات الإطلاق التى تؤثر فى سلوكه . الفورمونات التمهيدية تستخدم بواسطة الحشرات الاجتماعية لخفض إنتاج الأفراد الجنسية وبواسطة الجراد لتنشيط إنتاج الأنواع المجنحة المهاجرة عندما يصبح كثافة المجموع عالية . فورمونات الإطلاق أو المشتقات تعتبر وثيقة الصلة بشكل أكثر كما فى المبيدات الحشرية .

فورمونات الإطلاق شائعة فى العديد من رتب الحشرات . من الأمثلة الجيدة فورمونات التحذير التى تطلق بواسطة النحل الغضبان والتى تخبر النحل الأخر الموجود فى نفس الخلية لمهاجمة الدخيل Intruder . الجاذبات التى تطلق بواسطة إناث الحشرات من الأنواع الحديثة تعتبر من بين معظم المركبات الفعالة بيولوجيا المعروفة . لقد كتب الباحث R.H. Wright عام (١٩٦٤) الجملة التالية فى إحدى إصداراته فى عنوان مناسب جداً للمجموع : **بعد المبيدات : ماذا ؟ After pesticides : what .**

طبيعة عمل الشم تتمثل فى أن جزئيات قليلة جداً تستطيع أن تبدىء النبضة العصبية التى تنقل كمية من النشاط خارج تبعاً لحجم المنشط الأصلى . دعونا نجرى مقارنة .

القنبلة الايدروجينية الكبرى تطلق طاقة تكافىء ١٠٠ ميجا طن أو ١٠^٨ طن من TNT لا نعـرف على وجه الدقة كم هو مطلوب من الانفجار الكيميائى مطلوبة لتفجير القنبلة ولكن دعونا نفترض أنه تساوى ٢٠٠ رطل أو بثقة أكبر فإن عامل التضخيم يتراوح بين المفجر والقوة الكاملة يساوى ١٠^٩ أو ١٠٠٠ مليون . الأن نعتبر أن الجاذب الجنسى للصرصور الأمريكـى . إذا كانـت التقارير صحيحة فإن ٣٠ جزىء من المادة الكيميائية النقية كافية لإثارة ذكر الصرصور (يمكن الرجوع لبحث العالم Jacobsen et al., Scienca , 139 1963 , 48) . من الصعب تحديد أنواع الطاقة المشتركة فى العملية ولكن دعونا نأخذ فـى الاعتبار الطاقة الكيميائية العادية ٣٠ جزىء الوزن النقى للقذيفة تساوى ١٠^-٢٠ جول وعند درجة حرارة الغرفة فإن طاقة الحركة لها الخاصة بالنقل تساوى ١٠^-١١ إرج (١٠ – ١٨ جول) . ذكر الحشرة يزن ٢ جم ويحفز بواسطة الرائحة كى يجرى بسرعة ٤ سم / ثانـية ، طاقة الحركة هذه أكبر بعض الشىء من ١٠^٤ أو عشرة آلاف إرج . لذلك فإن عامـل التضخيم . التفاوت فى الطاقة بين المسبب والتأثير يساوى ١٠^١٥ وهى تمثل مليون مرة أكبر عن التفاوت بين الطاقة وأضخم قنبلة إيدروجينية والمفجر الذى يقذفه بعيداً .

فورمـونات الجنس فى العادة متخصصة تبعاً للنوع أو تكون فعالة فقط عندما تنطلق معـاً فـى مخلوط . هذه الفورمونات عبارة عن كيميائيات متطورة كثيراً عن فورمونات التجمع Aggregation أو التحذير Alarm .

٢-٣- العلاقات بين التركيب والفاعلية : هل من الممكن الكلام بعض الشىء حول العلاقة بين تركيب وفاعلية الفورمونات ؟ معظم الفورمونات عبارة عن إسترات وقد تكون كحولات أو أحماض كربوكسيلية أو لاكتونـات أو الدهدات أو كيتونات وايدروكربونات (Silverstein عـام ١٩٨٤) . مـن الخصائص المتميزة والمحددة لفورمونات الإطلاق صـفات التطاير والثبات وبالطبع درجة التخصص التى يمكن أن تبنى فى جزىء صغير نسبياً . الوزن الجزيئى يميل أن يتراوح بين ٨٠ وحتى ٣٠٠ . على أساس معدلات البخر والانتشار يمكن التنبؤ بطول المسافة التى يكون فيها هورمونات الجنس ذات وزن جزيئي بين ٢٠٠ – ٣٠٠ . الفورمون قد يكون مادة كيميائية واحدة ولكنه فى العادة يكون مخلوط من عدة كيميائيات كل منها يعتبر مكون الفورمونات . المخاليط تزيد من التخصصية وهى صفة مهمة فى هورمونات الجنس على وجه الخصوص .

٢-٣-١- فورمـونات التحذير واقتفاء الأثر Alarm and trail : معظم الحشرات الاجتماعـية تسـتخدم فورمونات التحذير واقتفاء الأثر . التخصصية هنا ليست مهمة جداً ولكـن الانفراد والانتشار السريع ذات أهمية ، تميل هذه الفورمونات أن تكون مواد قليلة التطايـر كمـثال (S) – ٤ – ميثـيل – ٣ – هبتانون كفورمون تحذير فى النحل القاطع للأوراق Atta textata .

يلاحـــظ أن الفورمـــون الطبيعـــى هـــو مشـــابه S- enantiomer والمخلق R – enantiomer غير فعال أو ذات فاعلية منخفضة جداً . الكحول الأساسى ٤- ميثيل – ٣ – هبتانول يوجد في أربعة مشابهات فراغية . واحد فقط من هذه المشابهات الفراغية (35 , 45) يســـتخدم كفورمـــون تجمـــع بواسطة خنفساء قلف الدردار وهى المسئولة عن نقل مرض الدردار الفطرى Ceratocystis ulmi .

٢-٣-٢- فورمـــونات التجمع Aggregation pheromones : ٤ – ميثيل – ٣ – هبـــتانول هى جزء واحد من فورمون خنفساء قلف الدردار . المادة تنفرد مع الألفا – ملتيستريياتين multistriatin – α و α-Cubebene المركب الأخير يعتبر كيرومون يتحرر وينفرد من الشجرة . المواد الثلاثة تعمل بشكل تنشيطى (Silverstein , 1981) .

هورمـــونات التجمع لخنافس قلف الصنوبر من جنس IPS درست باستفاضة لإبطال فعلهـــا التدميـــرى فـــى غابـــات كندا واسكندنافيا . تميل هذه الفورمونات للتمثيل البسيط للتربينات التى توجد فى راتنج الأشجار التى تعيش عليها ولكنها تشارك في نظام معقد من الاتصـــال الكيميائى . مطلوب بحوث عديدة لتوضيح النظم المعقدة من الاتصال الكيميائى داخـــل وبين الأنواع وسوف نشير فى هذا المقام إلى بعض النقاط المثيرة للاهتمام . القلف مـــن الجـــنس IPS تـــبدأ هجومها بذكور قليلة . إذا كانت الشجرة مناسبة له فإن الخنافس الرائدة فى الهجوم تفرز الفورمونات الآتية :

من المثير للاهتمام ملاحظة أن المركب ٣ – مثيل – ٣ – بيوتين – ١ – أول يوجد كـــذلك فى فورمونات خنفساء القلف كما فى الفورمونات من الثدييات . من أكثر الخنافس عنفوانـــيـة IPS typograplus • الحشرة تنجذب بشدة إذا كانت توجد ثلاثة فورمونات . عـــندما تهـــاجم هذه الخنفساء الشجرة فإنها تنجذب بواسطة المركب ipsdienol – (R) الذى يصنع بواسطة الأنواع الأخرى . الخنفساء IPS duplicatuss تفضل الجزء الأعلى الأكثر نعومة من الشجرة ولا تتنافس مع IPS typographus التى تفضل الجزء الخشن . هذان النوعان من الخنافس يتعاونان لقتل الشجرة .

الفورمـــون يجـــذب أفـــراد أكثـــر والتى تبدأ فى الأكل وإفراز الفورمونات . التأثير المشترك يؤدى إلى موت الشجرة والتى تصبح حينئذ وسيط ممتاز للخنافس ويرقاتها . من نقطة النشؤ فإن الفورمونات مثيرة للاهتمام لأنها نواتج أكسدة للتربينات التى توجد بكميات كبيرة فى الشجرة وهى نواتج تحول حيوى بسيطة لإنزيمات CYP . ناتج التحول الحيوى أو الأكســدة يصبح عندئذ فورمون (White et al., 1979) . (ميكروسومات كبد الفأر تحـــتوى علـــى إنزيمات CPY ذات مقدرة على عمل نفس الأكسدة لمركب الألفا – بينين ولكـــن بكفـــاءة أقـــل) . الشجرة تفرز راتنج كاستجابة وقائية ولكن بدلا من أن تقتل فإن الخنافس تستخدمها لجذب خنافس أخرى وجميعهم قادرين على قتل الشجرة وجعلها مصدر مناســب . أهمـــية نـــواتج الأكســـدة المخـــتلفة للتربينات الطبيعية مثل الألفا – تربينات والمايريسين وهى مختلفة فيما بين أنواع IPS (جدول ٨ – ١) .

جدول (٨-١) : الفورمونات الموجودة فى ثلاثة أنواع من IPS

	(S)+ Ipsdienol	®- Ipsdienol	Ipsenol	Cis- Verbenol	Methyl- Butenol*
Isp duplicatus		Present			
Ips acuminatus	Present		Present		
Ips typographus	Present			Present	Present

Note: It may be interesting to note that 3-methyl-3-buten-1-ol may be present in bark beetle pheromones as well as in pheromones from mammals.

* 2-methyl-3-buten-2-ol 3-methyl-3-buten-2-ol

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH{=}CH_2 \qquad \overset{OH}{CH_2}-CH_2-\underset{CH_3}{C}{=}CH_2$$

Source: Data from Bakke, A. 1977. Naturwissenschaften, 64, 98, Bakke, A. 1978, Naturen, 31-37.

٢-٤- الفورمونات التى تستخدم كمبيدات آفات وكطعوم جاذبة : فورمونات التجمع والجنس وكذلك جاذبات الغذاء والمنظفات Detergents يمكن أن تستخدم كمبيدات آفات . الاستخدام العملي قد يكون كطعم جاذب فى المصائد مخلوطاً مع سم أو قد تستخدم لإحداث الخلـل في عملية التزاوج الطبيعى عندما ترش بكميات كبيرة . تصبح الذكور مشوشة ولا تجـد الإنـاث للتزاوج . الفورمونات فى المصائد تفيد في استكشاف زيادة أو نقص كثافة مجمـوع الحشرات . الفورمونات النشيطة من خنافس القلف التي وصفت أعلاه تم تخليقها وتم عمل مصائد خاصة ووضعت فى آلاف الاكرات غابات اسكندنافيا خلال الثمانينيات . لقـد تم اصطياد بلايين الخنافس ولكن التأثير لم يكن قوى بما فيه الكفاية كى يحدث تأثير مؤثـر علـى التلف الذى تسببه الخنافس . من جهة أخرى كان التلف مرعباً وكان هناك انتقاد مفاده أنه حتى لو كان الخفض فى التلف قليلاً فإنه لابد من معاودة الجهود واستهلاك أموال طائلة .

٢-٤-١- حشـرات رتبة غمدية الأجنحة Coleoptera : بعض الأحماض الدهنية المشـبعة ذات السلاسـل الطـويلة عبارة عن فورمونات تجمع للخنافس . إستر الايثانول للمـركب ٤ - ميثـيل أوكـتانويك آسيد على سبيل المثال فورمون تجمع يباع تجاريا (Oryctolure ® يستخدم فى مكافحة خنفساء جوز الهند (Oryctes rhinoceros) (Rhynchphorus palmarum خنفسـاء النخـيل الأمريكية . Morin et al., 1996)

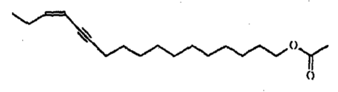
تـــنجذب بواســطة فورمـــون التجمع ٦ – ميثيل – ٢ – هيبتين – ٤ – أول . لقد أجريت محاولــة لمكافحـــة السوســـة بواســطة الفورمـــون وعرض فى الأسواق تحت الأسماء رنيكوفيـرول وريـنكولور . هناك مركبات كيميائية مرتبطة من الكحولات ذات السلسلة الطويلة المتفرعة متاحة تجاريا للتعامل مع الخنافس الأخرى .

ethanol-ester of 4-methyloctanoic acid   6-methyl-2-hepten-4-ol

٢-٤-٢- حشـرات رتـبة حرشـفية الأجـنحة Lepidoptera : الاسـترات أو الألدهـيدات الأليفاتية ذات السلسلة الطويلة مثل هكسا ديسينال والهكسا ديسنيل أسيتات أو المشتقات المرتبطة كيميائيا تعتبر فورمونات تزاوج فى العديد من أنواع حرشفية الأجنحة ســواء كمـــركبات منفــردة أو فى مخاليط . هورمون التزاوج الطبيعى لثاقبة ساق الذرة Chilo suppressalis علـــى ســبيل المثال عبارة عن مخلوط -11 - (Z) – hexalec enal , (Z) – hexadec – 9 – enal , and (Z) – octadec – 13 – enal فـــى نسب ٥٠ : ٥ : ٦ . هــذا المخلوط مجهز فى صورة كبسولات بطيئة الانفراد لاستكشاف كثافة المجمـــوع أو للمصـــائد المكـــثفة Mass trapping تحت الاسم التجارى Fersex ChS الناشرات Dispensers لإحداث خلل في التزاوج قد توزع فى حقول الأرز .

(Z)-hexadec-11-enal

تـــوجد مـــادة مـــرتبطة ذات ثلاثة روابط هى الأستيل استر للهكسا ديسينيول تعتبر الفورمـــون الجنســـى الوحـــيد الجـــاذب للإنـــاث لفراشـــة الصنوبر Thaumetopoea pityocampa (Quero et al., 1997) وقد تستخدم فى الصيد الوفير فى المصائد .



(Z)-hexadec-13-en-11-yn-1-yl acetate

مــن الجدير بالاهتمام ملاحظة أنه لكى تحدث استجابة فى الفراشات الذكور يجب أن يــتحلل الاســتر مائــيا فى قرون الاستشعار . بعض المشتقات الفلورينية للفورمون تثبط الاســتريز المشترك فى عملية التحلل المائى وقد تعطل الاستجابة (... Duran et al., 1993) .

تســتخدم الفورمــونات بدرجــة كبيــرة لاستكشاف كثافة مجموع الفراشة الغجرية Lymantria dispar و Porthetia dispar وهى آفة غابات فى أمريكا دخلت عرضياً . قصــة دخــول الفراشة الغجرية فى أمريكا فى غاية الإثارة . المعلومات التالية أخذت من شبكة المعلومات التابعة لوزارة الزراعة الأمريكية (USDA) :

(USDA) website (http://www.fs.fed.ius/ne/morgantown/4557/gmoth/last modidfied on Septemibcr 15, 1995)

الفراشة الغجرية L. dispar واحدة من أخطر الآفات الأمريكية التى تصيب الغابات علــى نطــاق واسع . لقد نشأت الآفة فى أوربا وآسيا وأستمرت موجودة هناك لآلاف من السنين . فى عام ١٨٦٨ أو ١٨٦٩ دخلت الآفة عرضيا بالقرب من بوسطن MA بواسطة Leopold Trouvelot . بعــد عشــر سنوات من دخولها بدأ حدوث الفوران فى جوار تــراوفيلوت وفى عام ١٨٩٠ بدأت الحكومة الفيدرالية وفى الولايات محاولات استئصال الفراشــة الغجــرية . لقد فشلت هذه المحاولات ومنذ ذلك الوقت استمر انتشار هذه الآفة بمعــدلات كبيرة . كل سنة يتم اكتشاف مجاميع منعزلة فيما وراء مدى تواجد هذه الحشرة ولكن يتم استئصال هذه المجاميع أو يتم اختفائها دون أية تدخلات . من المسلم به القول أن الفراشة الغجرية سوف تستمر فى زيادة تواجدها فى المستقبل . على امتداد العشرين سنة الأخيرة تم الرش الجوى بالمبيدات فى ملايين عديدة من الأكرات من الغابات بهدف خفض وتقليل حدوث الكوارث والانتشار الوبائى لمجاميع الفراش الغجرية .

لأســباب مفهــومة فقد الباحث Trouvelot اهتمامه فى الحشرات ولكنه أصبح عالم فلك Astronomist ماهراً . المواد التى استخدمت لمهاجمة الفراشة الغجرية شملت المبيد الحشــرى " ديميلــين Dimilin " وهــو مثــبط لتخلــيق الكيتين . المبيدات الحيوية مثل الباســيلليس ثورينجينســيز أو فيروس الفراشة الغجرية الذى يحدث طبيعياً يفيد كذلك فى مكافحة هذه الآفات .

الفورمــون الجــاذب Disparlure هــو هورمون جنسى مخلق للفراشة الغجرية تم تقديمه عام ١٩٩٨ تحت الاسم التجارى Disrupt II GM :

cis-disparlure

المشـــابه ســـيس الموضــــح أعـــلاه هو فورمون الجنس الطبيعى للفراشة الغجرية . فورمـــون ديسبارلور عبارة عن ايدروكربون اليفاتى (ميثيل – أوكتاديكان) مع مجموعة إيبوكســـى . يســـتخدم الفورمون كجاذب ويجهز فى صورة قشور بلاستيكية . قد يستخدم المخلوط الراسيمى كذلك .

٢-٤-٣- ذبـــاب الفاكهة Fruit fly : لمكافحة ذبابة فاكهة البحر الأبيض المتوسط يوجد فورمون جاذب جنسى مخلق يسمى ترای میدلور Trimedlure وهو مخلوط فعال . مـــن الناحـــية الكيميائـــية فـــإن هذا الجاذب عبارة عن مخلوط من استرات سيكلوهكسان كربوكسيل الكلورينية للبيوتانول الرباعى :

الميثيل أيو جينول Methyl – eugenol والجاذب Cue – lure مركب مخلق سوق تجاريا على أنه كيرومون لفراشة أو ذبابة الفاكهة الشرقية B actrocera dorsalis وذبابة البطيخ B. cucurbitae على التوالى (Vargas et al., 2000) • المصائد التى تحتوى على هذه المواد مع مبيد حشرى فوسفورى عضوى مثل الملاثيون فعالة فى مكافحة أنواع الذباب هذه فى هاواى .

methyl-eugenol and cue-lure

٢-٤-٤- مانع أو طارد تغذية المن Aphid food deterrent : المواد التى تبطل وتوقـــف شـــهية تـــناول الطعام من الحشرات قد تكون مبيدات حشرية فعالة . من الأمثلة الجـــيدة Pymetrozine ولـــو أن كيفية إحداث الفعل البيوكيميائى له غير معروفة . هذا

المركب بواسطة شركة سيبا – جايجى (نوفارتس لوقاية المزروعات) وهو علامة مميزة للشـــركة . اختـــيارية الفعـــل لهذا المركب جعلت منه مركب واعد . المبيد الحشرى هذا اختيارى ضد حشرات متجانسة الأجنحة حيث يؤثر على سلوكها مسبباً توقفها عن التغذية قـــبل أن تمـــوت . المركب ينهار بسرعة فى التربة وله سمية منخفضة جداً على الطيور والفقاريـــات الأخـــرى وكـــذلك علـــى الدافينـــيا والحشـــرات الأخـــرى بخلاف المنّ) (Flueckinger et al., 1994 . فى الغالب فإن الحشرات فى احتياج مؤكد لمواد الطعم . كمـــا ذكـــر قـــبلا فإن الذباب المنزلى يحب GMP أو الليوسين . القراد يستخدم كذلك الجلوتاثـــيون كمادة مكسبة للطعم أو للإشارة للتغذية . البيمنترزين قد يبطل ويعطل بعض منشطات التغذية فى حشرات المنّ مثل ن ، ن – داى ميثيل توليوأميد الذى يحجب رائحة ثانى أكسيد الكربون عن البعوض .

pymetrozine

٢-٤-٥- المـــواد الطـــاردة للبعوض Mosquito repellents : أكثر من ٩٠٠٠ مـــركب كيميائـــى اختبـــرت كمواد طاردة للبعوض وغيره من الذباب اللاسع والبراغيث والقراد قبل ١٩٦٠ وكانت فى البداية كيميائيات تستخدم فى الأغراض العسكرية . ن ، ن – داى اثيل – ميتا – توليوأميد (DEET) أثبت أنه مركب يحقق الطرد ومازال من أكثر المواد فائدة حتى اليوم .

N,N'-diethyltoluamide

مـــن المثيـــر للدهشة وحب الاستطلاع فإن مركب DEET تم عزله من إناث حشرة دودة اللـــوز القرنفلية ولا ينظر إليه على أنه مادة غريبة Xenobiotic (Jones and

(Jacobson , 1968 . العديد من العوامل تشترك فى سلوك البحث عن العائل للحشرات الماصـــة للـــدم . أظهـــرت التجارب المعملية والحقلية أن ثانى أكسيد الكربون وحامض اللاكتـــيك وغيـــره مـــن الكيرومونات عبارة عن ممثلات أو روائح طبيعية توجه لموضع العائل فى الذباب اللاسع . فى عائلة الذباب Muscidea يشترك ثانى أكسيد الكربون بداية كمنشـــط قبل أن تصبح الحشرة موجهة للمصدر (Necolas and Sillans , 1989) . حامض اللاكتيك وغيره من المواد وكذلك الحرارة تشترك فى عملية التوجيه . بالرغم من الانتشـــار الواسع للدييت فى المنتجات الطاردة للحشرات فإنه لا يعرف شيء عن الأساس الجزيئـــى لكيفـــية إحداث الفعل الطارد للدييت (Reeder et al., 2001) . هذا ولو أن المـــواد الطاردة الأخرى مثل البنزالدهيد والسترونيللا مازالت فعالة . الطفرة متنحية وتقع على كروموسوم X . لقد أقترح أنها تعطل مستقبلات ثانى أكسيد الكربون وهذا يعنى أنها ليست مادة طاردة حقيقية ولكنها مضادة للكيرومونات . لقد اقترح كذلك تداخل مع الشعور بحامض اللكتيك ورائحته (Kuthiaa et al., 1992) . من المثير للاهتمام أن الدييت يبدو أن لـــه نشاط خارج الحشرات اللاسعة والقراد والأكاروسات . لقد وجد حديثاً أن المركب فعـــال كذلك ضد طفيل البلهارسيا Shistosoma mansoni (Secor et al., 1999) . يـــوجد مادة طاردة أخرى هى أن (٣ – سيكلوهكسان –١– بيل – كربونيل) –٢– مثيل ببـــريدين لـــه تأثير مشابه فى منع طفيل البلهارسيا من عدوى الفئران . هناك مواد أخرى ذات تراكيب مختلفة مثل الفثالات والتربينات ... الخ أظهرت فاعلية كذلك .

الدييت يمتص خلال الجلد وقد أجريت أبحاث عديدة لتحديد التأثيرات الضارة الممكنة على الإنسان . فى تجربة حديثة لم يثبت حدوث تأثيرات ضارة على البقاء والنمو والتطور عـــند الولادة ولا على الأطفال بعمر عام الذين كانت أمهاتهم تستخدم الدييت بشكل مكثف خلال فترة الحمل (Mc Gready et al.,2001) .

٢–٥– الهورمـــونات النباتـــية Plant hormones : فـــى عام ١٩٢٦ اكتشف الطالب Frits went فى هولندا أن القمم النامية فى بادرات نباتات القمح تحتوى على مادة تجعل البادرات تنحنى تجاه الضوء . تركيب المادة التى أعطيت الاسم " أوكسين Auxin " من الاسم اليونانى Auxein (التى تعنى حتى تزيد To increase) كان غير معروف . بعد سنوات قليلة من هذا الاكتشاف اتضح أن هذا الأوكسين هو اندول –٣– أسيتيك آسيد) IAA) . الـــيوم معـــروف أربعة أوكسينات طبيعية . إلى جانب IAA يوجد اندول –٣– بيوتيـــريك آســـيد ، فينيل أستيك آسيد ، ٤– كلوروانذول –٣– أسيتيك آسيد . (من المثير للاهـــتمام وجـــود مـــادة عطـــرية كلورينـــية كمـــادة طبيعـــية ، المركب يخلق من ٤– كلوروتربتوفان فى المستخلصات من البذور الصغيرة للفول البلدى Vicia faba (Fock et al., 1992) . الأوكســـينات تعمـــل علـــى تنظـــيم التوازن بين نمو الجذر والساق . التركيزات الواطية تنشط النمو بينما التركيزات العالية تثبط نمو الجذور . التأثير المثبط قد

يتســـبب بواســـطة تنشيط تخليق الاثين Ethene وهو الهورمون الذى يثبط نمو الجذور . الأوكسينات تشترك فى تنظيم خروج البراعم .

The natural auxins: indole-3-acetic acid, 4-chloroindole-3-acetic acid, phenylacetic acid, and indole-3-butyric acid

بالرغم من أهمية الأوكسين فإن تعدد استعمال الأوكسينات المخلقة كمبيدات حشائش والفتـــرة الطويلة المطلوبة للتعرف عليها فإنه مازال لا يعرف إلا القليل عن كيفية إحداثه للفعل (Leyser , 2002) . لقد وجد حديثا بروتينات استقبال جديدة ذات قابلية عالية جداً للاندول -٣- أسيتيك أسيد (Kim et al., عام ١٩٩٨) . لقد قام الباحث (Peterson , 1967) بكـــتابة اســـتعراض مرجعـــى ممتاز عن مركب ٤,٢ - (دايكلورو فينوكسى) أســـتيك آســـيد وقـــد وصف كتاب Bovery and Young (1980) معظم نواحى تطور واســـتخدام والتطبـــيق الخاطـــىء لمركب ٤,٢ - د (٥,٤,٢ - تى) ومبيدات الحشائش المـــرتبطة به (٥,٤,٢ - تى) (تراى كلوروفينوكسى) أستيك آسيد مثل (٤- كلورو -٢- ميثـــيل فينوكســـى) أستيك أسيد (MCPA) وكذلك مشكلة الديوكسين . المعرفة الجارية لكيفـــية إحداث فعل الأوكسين فى الهورمونات تم استعراضها بواسطة Leyser (2002) وكـــذلك فـــى كـــتاب Kearney and Kaufman (1975) . وجـــدت نواحى جديدة فى المشـــتقات فى كتاب البيولوجيا الجزيئية لمكافحة الحشائش (Gressel , 2002) . خلال الحـــرب العالمـــية الثانـــية تم اختبار مشتقات ذات تراكيب جزيئية مختلفة من الأوكسين لتوضـــيح دورها كمبيدات حشائش . الغرض كان تطوير مبيدات حشائش تستخدم لتحطيم

حصاد القمح الألمانى وقام الباحث (1941) Pokorny بوصف تخليق ٤،٢ – د ، ٤،٢ – تـــى . عند التركيز الواطى فإن هذه الأوكسينات المخلقة تنشط النمو ولكن مع التركيزات العالية ماتت النباتات . قبل أن تموت الحشائش يلاحظ على النباتات مظهر تشويه واضح .

مشـــتقات الأوكســـين المخلـــق كانت ذات تأثيرات أكثر شدة على النباتات عريضة الأوراق عـــن النجيليات والتى تعطى درجة عالية من الاختيارية القمية ولكنها تجعلها دون فائدة فى التطبيق : فى تحطيم حصاد القمح الألمانى .

2,4,5-T　　2,4-D　　MCPA

بالنسبة للمركبات الفوسفورية العضوية وتأكدت العلاقات بين التركيب والفاعلية ولو أن هـــذه لا تـــرتبط بالقابلية على مواقع ارتباط خاصة على واحد من بروتين المستقبل أو الإنـــزيم . البحث الجديد (Kim et al.,1998) أشار إلى وجود أكثر من بروتين مستقبل واحد وكل منها له مواقع ارتباط عديدة للأوكسينات . البروتين الخاص بارتباط الأوكسين الذى وصف بشكل أفضل (ABPI) $KD = 5 \times 10^{-8}$ M أولا فى الذرة عام ١٩٧٢ (Hertel et al., 1972) . لقـــد تـــم تطوير طرق اختبار بسيطة مع Coleoptiles القمح مباشرة بعد الكشف الأول عن الأوكسين وأتضح أن الأوكسينات تسبب نمو الأشطاء وتثبط نمـــو القمـــم النامـــية للجذور عند تركيزات منخفضة جدا ($١٠^{-١١}$ – $١٠^{-٧}$ مولر) . اســـتخدام أشـــطاء القمـــح قد يعمل عكسياً ولكن عدم حساسية القمح وغيره من النجيليات يتســـبب بواســـطة الامتصاص والانتقال القليل للمواقع الحساسة وليس بواسطة الحساسية المنخفضـــة عـــند موقـــع إحداث الفعل . الأوكسينات المخلقة لها تأثير داخلى كذلك على النجيلـــيات . الأوكســـينات تؤثـــر كـــذلك على انقسام الخلية واستطالة الخلية ومضادات الأوكســـينات Antiauxins (مثبطات تنافسية للأوكسين) تعمل فى الاتجاه المعاكس . فى الغالـــب فـــإن واحد من المشابهات يكون له تأثير كأوكسين والمشابه الآخر يعمل كمضاد للأوكســـين . مضادات الأوكسينات ترتبط بالمستقبلات فى تنافس مع الأوكسينات الطبيعية والمخلقـــة ومـــن ثم تسد أو تعطل فعلها . مضادات الأوكسينات بنفسها ذات تأثير ضعيف مشابه للأوكسين .

نظام الاختبار البسيط مع أشطاء القمح جعلت من الممكن إجراء دراسات مستفيضة عن كيف يؤثر التركيب الكيميائى على الفاعلية . لقد وجد أن الأوكسين (أو مضاد الأوكسين) يجب أن يكون محتوى على :

١- مجموعة حامضية – كربوكسيل ، ثيوكربوكسيل ، سلفونو ، سلفات ، فوسفونو ، أو مجموعة تترازول .

٢- تركيب حلقى مع واحدة أو أكثر من الروابط الزوجية أو تركيب مستوى أخر .

٣- فى الغالب أكثر من لا شيء ، ذرة كربون واحدة بين مجموعة الحامض والتركيب المستوى .

٤- Isometry : ٢- فينوكسى بروبيونيك أسيد وغيرها قد يكون فيها ذرة كربون متماثلة – المشابه D-enantiomer فى الغالب أوكسين بينما L – enantioner مضاد للأوكسين .

٥- من أحماض الكانويك مع مجموعة فينوكسى فى الوضع -٢ . مشابهات D-enantioners لحامض البروبانويك والبيوتانويك وجد أنها لها أنشطة عالية عن احماض الفينوكسى أستيك . إذا تم إبعاد مجموعة الفينوكسى يجب أن يكون هناك تنشيط تمثيلى كما هو واضح ٤- (٤- كلورو – ٢ – ميثيل – فينوكسى بيونايويك أسيد MCPA) .

٦- ذرة الكربون الأقرب لمجموعة الكربوكسيل يجب أن تحتوى ذرة أيدروجين واحدة على الأقل .

٧- الاحلالات على الحلقة تؤثر على الفاعلية . حامض الفينوكسى أستييك غير الاحلالى له نشاط منخفض . إدخال الهالوجينات يزيد من الفاعلية فى التتابع التالى : ٤ أكبر من ٣ أكبر من ٢ .

توجد علاقة وثيقة الصلة بين تأثير المواد المختلفة كأوكسينات وتأثيراتها كمبيدات حشائش مع بعض الاستثناءات التى يسهل تفسيرها . أحماض ٤- فينوكسى بيونايوسك (مثل MCPB) ليس لها تأثير أوكسيني ولكنها فعالة كمبيدات حشائش فى العديد من النباتات حيث أنها تتحول بالتمثيل إلى حامض الخليط المقابل . ولو أن MCPA اختيارى مع السمية ضد الأوراق العريضة فإن MCPB له اختيارية ضيقة لأن النباتات ذات الأوراق العريضة لا تمثله إلى MCPA ومن ثم لا تقتل .

Metabolic activation of MCPB
that occurs in sensitive weeds

التنشيط التمثيلى لمركب MCPB والذى يحدث فى الحشائش الحساسة

كتاب المختصر فى المبيدات The pesticide Manual وصف خمسة مشتقات من ببريدين كربوكسيليك آسيد ، ٣ أحماض بنزويك ، ١٠ أريلوكسى الكانويك أسيدز الجارى اســـتخدامهم كمبيدات حشائش . يبدو أن مبيد ٥,٤,٢ – تى قد ألغى وأوقف على مستوى العـــالم ولـــم يعـــد موجـــودا فى المختصر الحديث (Tomlin,2000) ولكن وصف فى الإصـــدارات المبكـــرة (Worthing عـــام ١٩٧٩) . لقد سجل المركب لأول مرة عام ١٩٤٨ بواســـطة Amchem products Inc- Pennsylvania وبواسطة شركة Dow chemical وقـــد استخدم أساسا لمكافحة الشجيرات والأشجار كمثال الغابات وعلى طور خطوط السكك الحديدية . ولو أن محتوى المركب من الديوكسين كانت تحت السيطرة مع حـــدود أقل من ٠,٠٥ مللجم / كجم فى المستحضر إلا أنه قد ألغى بمجرد انتهاء استخدامه فـــى فيتـــنام . هـــناك مـــركبات أخـــرى مع ٥,٤,٢ – ترايكلوروفينول منعت أو تم تقييد اســـتخدامها بعد حادثة Seveso (Hay , 1987 a, 1978 b) . ٤,٢ – د ينتج كذلك من الكلوروفيـــنول وقد يحتوى على الديوكسين ولكن مع أقران أقل سمية بكثير . لقد استخدم المـــركب على نطاق واسع كاسترات أو أملاح أمين لمكافحة الحشائش فى الحبوب . ثبات

المركب في التربة حوالي واحد شهر تقريبا . MCPA جهز كذلك على صورة أملاح أو استرات وله نفس استخدامات ٤،٢ – د بينما MCPA أكثر اختيارية ومن ثم يمكن أن يستخدم في بعض الزراعات مثل البرسيم والبسلة والفول السوداني والمراعي النجيل .
مركب ميكوبروب Mecoprop فيه ذرة كربون غير متماثلة والمشابه -4) -2- (R) chloro –o- tolyloxy) propionic acid , D- enantiomer هو المشابه الفعال وكان يباع تحت الاسم القياسي ميكروبروب – بي . المشابه الآخر مضاد للأوكسين . استخداماتها لا تختلف كثيرا عن استخدامات ٤،٢ – د ومركب MCPA .

mecoprop-P
(active enantiomer)

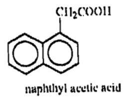
inactive enantiomer

مركب كلورامبين عبارة عن مشتق تخليقي لحامض البنزويك حيث يعمل كأوكسين المركب اختياري لأن بعض النباتات (فول الصويا) يفقد المركب سميته بواسطة عمل ن – جلوكوسيدات الثابتة منه . المركب له ادمصاص قليل في التربة وقد يكون فعال فى التربة لأسابيع عديدة . مركب بيكلورام مثال لحمض بيريدين كربوكسيليك الذى استخدم بمفرده على نطاق واسع أو مخلوط مع غيره من مبيدات الحشائش الأخرى . المركب يمتص بواسطة الجذور وله وقت فعل طويل ويتسرب من مكان المعاملة . لقد تم تسويق المركب منذ عام ١٩٦٣ بواسطة شركة داوكيميكل .

chloramben

picloram

بعـــض الأوكســـينات المخلقة لا تستخدم كمبيدات حشائش ولكنها تستخدم لأغراض اخرى مثل منع فقد الثمار غير الناضجة فى مزارع الخلايا النباتية وفى تكوين الجذور عند القطف . حامض نافثيل أستيك مثال .



naphthyl acetic acid

الباب التاسع

مشاكل المقاومة ومعاودة الظهور والإحلال فى الآفات من جراء الاستخدامات غير الواعية للمبيدات

RESISTANCE , RESURGENCE , AND REPLACEMENT
The three Rs of IPM

مقدمة

فـــى هـــذا المقـــام نتناول الاستجابات الايكولوجية لمجاميع الأفات لتكتيكات مكافحة الأفـــات مـــع إيضاح ظواهر المقاومة ومعاودة الظهور والإحلال فى الأفات ويشار إليها بالـــثلاثة Rs لـــلإدارة المـــتكاملة للأفـــات IPM والتى تحدث فى الغالب عندما تستخدم المبـــيدات. هذه الظواهر تمثل إظهار عملى لأساس الانتخاب الطبيعي . فى بعض الإحيان يشـــار إلى الانتخاب الطبيعى بالعامية " البقاء للأصلح Survival of the fittest " وهو يعنـــى بقـــاء وتكاثـــر تفاوتـــى للكائنات الحية تبعا للخصائص الوراثية . أساس الانتخاب الطبيعـــى ودوره كميكانيكـــية لـــتطور الكـــائن أو الأرث مع التحوير Descemt with modification قدمت أولا بواسطة جمعية لينيان عام ١٩٥٨ فى ورقة مشتركة بواسطة Charles Darwin and Alfred Wallace الانـــتخاب الطبيعـــى عبارة عن قوة شديدة وتستخدم أهميتها العملية فى الزراعة التطبيقية والطب لا يمكن التهويل فيها .

أى تكتـــيك لإدارة الســـيطرة على الآفات قد يعمل كضغط انتخابى قوى والاستجابة الصـــافية لمجامـــيع الأفـــة للانـــتخاب يطلق عليها بشمول " الحركة الارتجاعية المفاجئة الايكولوجية Ecological backlash " . الاستجابة للانتخاب تعكس قابلية بعض الأفراد داخل مجموع الأفة للشفاء أو حتى الازدهار Thrive بعد استخدام تكتيك مكافحة الأفات . هذا هو إظهار التطور والنشوء بواسطة الانتخاب الطبيعى .

تكتـــيك إدارة الســـيطرة على الأفات الفردى يعمل كضغط انتخابى عندما يكون غير فعال ضد بعض الأفراد فى المجموع وهذه الأفراد هى التى تداوم المعيشة والتكاثر . هذه الأفـــراد تملـــك مقاومـــة ضـــد هـــذا التكتيك . إذا أدى استخدام التكتيك إلى القضاء على المفترسات النافعة والطفيليات فإن الأفات التى تداوم المعيشة تكون قادرة على التكاثر على مســـتوى يـــؤدى إلـــى نمو سريع للمجموع . فى هذا السيناريو يقال عن الآفة أنها تظهر معـــاودة الظهـــور Resurgence . التكتـــيك قد يكافح الآفة المستهدفة ولكنه يسمح للآفة الصـــغرى أو الأقل أهمية والتى لم تسبب ضرر من قبل أن تزداد أعدادها ومن ثم تسبب تلف محصولى غير مقبول . يطلق على هذه الظاهرة بالإحلال Replacement .

فى هذا المقام سوف نتناول المشاكل الثلاثة Rs والتى تعتبر من نواحى الضعف عند استخدام أى تكتيك فردى فى إدارة السيطرة على الآفات وهى من الأسباب الكبرى التى تؤكد ضرورة إدارة التعامل والسيطرة على الآفات داخل إطار IPM . إن فهم إيكولوجية هذه المحددات الثلاثة Rs ضرورى إذا كانت تكتيكات إدارة السيطرة على الآفات مستدامة أو مؤازرة ولكنها تصبح غير ذات قيمة إذا لم تكن المعلوماتية متوفرة .

مشكلة الضغط الانتخابى تؤدى إلى مقاومة الآفات لفعل المبيدات وهى غير قاصرة على الزراعة . الممرضات البكتيرية المسئولة عن حدوث الأمراض فى البشر تعتبر آفات للبشر حيث تسبب العدوى واحتقان الزور ومرض الرئة Pneumonia والعديد من الأمراض الأخرى . المضادات الحيوية تعتبر مبيدات حيث تستخدم لمكافحة هذه الآفات . الاستخدام المكثف للمضادات الحيوية يؤدى إلى حدوث ضغط انتخابى مما يؤدى إلى نشوء المقاومة للمضادات الحيوية فى العديد من الممرضات البكتيرية فى الإنسان . الأساس الايكولوجى للانتخاب هى نفسها كما فى مقاومة الآفات الزراعية حيث أنه عندما يستخدم تكتيك مكافحة واحد يحدث ضغط انتخابى قوى . العديد من المضادات الحيوية ذات فاعلية محدودة فى الوقت الحالى بسبب هذه الظاهرة .

يجب اعتبار تكتيكات السيطرة على الآفات محدثة للضغوط الانتخابية ويجب تقييم شدة المقاومة إذا استمرت تكتيكات إدارة السيطرة على الآفات فى الاستخدام لفترات طويلة .

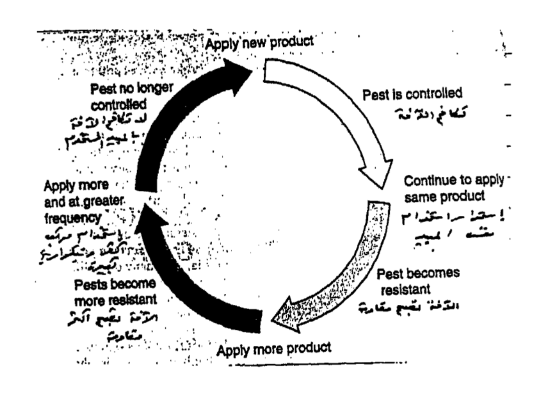
المقاومة Resistance

عندما يملك الكائن الحى طرز وراثى Genotype تسمح بتحمل أو مجابهة الضغوط البيئية (سواء كان الضغط حيوى أو غير حيوى) يقال أن الكائن الحى مقاوم لهذا الضغط . من الأهمية القول أو التقريز بأن المصطلح مقاومة Resistance يستخدم بطريقتين مختلفتين فى سياق الكلام عن IPM . فى السياق الأول يعبر عن مقاومة الآفات لفعل المبيدات وغيرها من تكتيكات مكافحة الآفات الأخرى وهذا غير مطلوب فى هذا المقام . فى السياق الثانى فإن مقاومة النباتات للآفات مطلوبة بشكل كبير كتكتيك IPM . هذين الاستخدامين للمقاومة يجب أن تفهم بوضوح دون تشويش .

من النواحى الثلاثة Rs فى إدارة السيطرة على الآفات تعتبر المقاومة من أكثرها أهمية . المقاومة تحدث حتمياً إذا استخدم تكتيك منفرد أو طريقة واحدة إجبارياً وبتكرارية فى إدارة السيطرة على الآفات . النتيجة أن مجموع الآفة يطور القدرة على تحمل تكتيك المكافحة هذا مما يتطلب استخدام تكتيك بديل إذا أريد مكافحة الآفات . هذه الظاهرة موثقة جيداً مع المبيدات على وجه الخصوص . عندما يميز حدوث مقاومة للمبيدات يستخدم مبيد جديدة ويستمر فى الاستخدام حتى يثبت عدم فاعلية يطلق على هذا السيناريو طاحونة

المبيد Pesticide treadmill (شكل ٩-١) . عندما يكرر استخدام مبيد معين وهذه ليست الحالة إذا حدثت مقاومة لفعل المبيد ولكن بدلاً من متى ستحدث وإذا لم تتخذ الإجراءات لخفض الضغط الانتخابى الناجم عن تكرار استخدام المبيد فإن الانتخاب الطبيعى يشير إلى أن المقاومة سوف تحدث .

مشكلة مقاومة الآفات للمبيدات حظيت باهتمام خاص منذ ١٩٦٠ ولو أن الضغط الانتخابى يستخدم ويحدث مع جميع تكتيكات إدارة السيطرة على الآفات . من الأمثلة المبكرة للآفات التى طورت مقاومة الحشائش التى تكيفت مع العمليات الزراعية .



شكل (٩-١) : رسم توضيحى عن طاحونة المبيد

مأخوذة من Thompson ، ١٩٩٧

مقاومة الآفات لفعل المبيدات وغيرها من تكتيكات المكافحة مشكلة كبرى في إدارة السيطرة على الآفات وبشكل غير مباشر على المجتمع . عندما يفقد المركب فاعليته أو يوقف بسبب تطور المقاومة في الآفة يستوجب هذا الموقف البحث عن مبيدات جديدة أو تكتيكات بديلة لمكافحة الآفة . مقاومة الآفات لفعل المبيد قد تؤدى إلى النتائج التالية :

١- زيادة ضرر الآفة بسبب المكافحة غير الكافية مما يؤدى إلى نقص تيسر الغذاء والألياف نتيجة لزيادة الفقد المحصولي .
٢- زيادة تكاليف الإنتاج على مديرى النظام الزراعي البيئي إذا كان المبيد الجديد أكثر تكلفة مما يؤدى إلى خفض العائدات الصافية .
٣- اتساخ البيئة إذا لم يميز حدوث المقاومة وقام المستخدمون باستخدام معدلات أعلى من المبيدات في محاولة لإعادة تحقيق مكافحة الآفة .
٤- زيادة تكاليف السلعة على المستهلك إذا اعتبرت التكاليف في البند (٢) أو إذا زادت أسعار السلعة بسبب عدم جودة عمليات مكافحة الآفات .
٥- إذا أصبحت مقاومة الآفة لفعل المبيدات منتشرة بشكل كبير فإن التكتيك الفعال لإدارة السيطرة على الآفة (المبيد) تفقد .
٦- نقص مبيعات المبيد غير الفعال مع تتابع فقد العائدات للصانع .
٧- استمرار الاستثمار في الوقت والجهد لتطوير تكتيكات مكافحة بديلة .

أهمية المقاومة لفعل المبيد يجب ألا يغالى فيها . المزارعون والقائمون بعمليات مكافحة الآفات قد يحدث لهم تشويش بسبب تطور المقاومة للمبيد بسبب حدوثها الفجائي وغير المتوقع . هذا يمثل الحقيقة في حالة ما إذا كان المبيد يعمل جيداً في السابق . قد يصرح المزارعون عن ضيق بأن المبيد قد استخدم خطأ وبالأساليب الخاطئة .

التطور التاريخي ودرجة أو شدة حدوث المقاومة لفعل المبيدات

ولو أن ظاهرة المقاومة للمبيدات الحشرية لوحظت منذ ١٨٩٧ إلا أن التوثيق الأول للمقاومة نسب إلى العالم A.L. Melander الذى لاحظ في عام ١٩١٤ أن حشرة سان جوزية القشرية تعيش تحت طبقة من الجير والكبريت . من الأهمية ملاحظة أن المقاومة في هذا المثل الأول كانت ضد مبيد غير عضوى مما يوضح أن هذه الظاهرة تحدث بصرف النظر عن نوع المبيد .

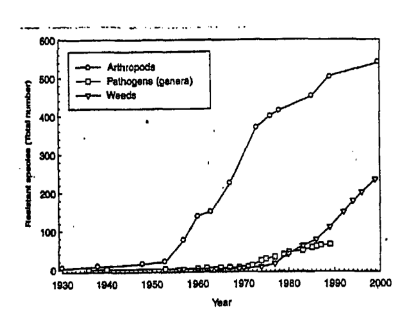
المبيدات الحشرية العضوية الجديدة المخلقة مثل الايدروكربونات الكلورينية (مثل الددت) قدمت في الأربعينات من القرن الماضي ١٩٤٠ وقد تطورت المقاومة لهذا المبيد بسرعة بعد إدخاله واستخدامه في مكافحة الآفات . منذ ذلك الحين فإن كل الأقسام الجديدة من المبيدات الحشرية أدت إلى تطور ظاهرة المقاومة . الآن تم تقدير وجود ما يزيد عن ٤٠٠ نوع من الحشرات مقاومة على الأقل لواحد من المبيدات الحشرية شكل (٢-٢)

والعديـــد من المبيدات الحشرية استبعدت من السوق بسبب الفشل فى تحقيق مكافحة فعالة للآفات .

لقـــد ظهـــرت المقاومـــة للمبيدات الفطرية أول مرة عام ١٩٤٠ عندما سجل مقاومة البنســيليوم لمـــركبات البيفينيل . مع دخول المبيدات الفطرية الجهازية عالية الفاعلية فى ١٩٧٠ زادت حـــالات حـــدوث المقاومـــة بسرعة (شكل ٩-٢) . فى الوقت الراهن تم استبعاد العديد من المبيدات الفطرية بسبب المقاومة .

المقاومـــة للمبيدات الحشرية كانت آخر صورة المقاومة ظهورا . ولو أنه لوحظ فى ١٩٥٠ إلا أنـــه حتـــى ١٩٦٨ ظهـــرت المقاومـــة للاتـــرازين مع عشب زهرة الشيخه Groundsal . خـــلال ١٩٧٠ كـــان ظهور المقاومة لمبيدات الحشائش بطيئة وفى بداية ١٩٨٠ حـــدث تطور وظهور سريع لظاهرة المقاومة . الأن يوجد أكثر من ٢٠٠ نوع من الحشـــائش مقاومـــة لـــواحد أو أكثر من مبيدات الحشائش (شكل ٩-٢) والآن تم إيقاف اســـتخدام العديـــد مـــن مبيدات الحشائش أو أصبح استخدامها شديد التقييد بسبب نقص الفاعلية .

مقاومـــة النيماتودا للمبيدات النيماتودية سجل فى الحقول . المقاومة للمبيدات بواسطة مجامـــيع الفقاريـــات كانت منخفضة والمثال الوحيد الواضح والمعنوى يتمثل فى مقاومة القوارض لمبيد الوارفارين .



شـــكل (٩-٢) : تطـــور مقاومة الآفات للمبيدات الحشرية والفطرية والعشبية وعلاقتها بالوقت . البـــيانات عن الأمراض النباتية ممثلة على أساس الجنس وليس النوع . لم توجد بيانات بعد ١٩٩٠ .

Sources : data for insects and pathogens are from Georghiou and Lagunes . Tejeda (1991) and Whalen (200) data for weeds are from HRAC (2000) .

لقد أصبحت ظاهرة المقاومة شديدة الخطورة لدرجة أن مسئولى صناعة الكيميائيات بالتعاون مع المجتمع العلمي كونوا لجان لاتخاذ الإجراءات الضرورية فى محاولة لمجابهة المشكلة . فى البداية تم تكوين لجان خاصة بالحشرات والمبيدات الحشرية . فى عام ١٩٨١ أنشأت لجنة مجابهة المقاومة للمبيدات الفطرية (FRAC) . بعد ذلك تكونت لجنة للمبيدات الحشرية عام ١٩٨٤ ولجنة مجابهة المقاومة للمبيدات الحشرية (IRAC) تكونت لجنة لمجابهة المقاومة لمبيدات الحشائش (HRAC) عام ١٩٨٩ . جميع هذه اللجان نشرت مرجعيات عن المقاومة كل فيما يخصه من الآفات ثم وضع دليل يؤدى تنفيذ ما فيه إلى تأخير أو إيقاف تطور المقاومة للمبيدات الموجودة أو الجديدة . لجنة مجابهة مقاومة الحشائش HRAC أعدت قائمة بكل الحشائش المقاومة للمبيدات وكيمياء هذه المبيدات التى تكونت لها مقاومة . جميع اللجان أعدت مواقع على الحاسوب الآلى لتوفير كل المعلومات المتوفرة .

المصطلحات الخاصة بالمقاومة Resistance terminology

تستخدم العديد من المصطلحات عن المقاومة ولم يوافق تماماً على أى منها من جميع الأطراف .

المقاومة Resistant

لقد سبق التنويه للتعريف العام المقبول عن المقاومة . يستخدم خبراء الحشرات الاصطلاح " غير حساس أو عدم الحساسية Insensitivity " كمرادف لاصطلاح مقاومة Resistant . الاصطلاح " متحمل Tolerant " يستخدم فى تباين فى علم الحشائش لتوضيح أنواع الحشائش التى لا تكافح أو يقضى عليها بواسطة جرعة المبيد التى تقتل فى العادة معظم الأنواع المستهدفة . خبراء أمراض النباتات يستخدمون الاسم " متحمل Tolerant " على أنه يكافىء المقاومة Resistant . كما لوحظ قبلا تستخدم مسميات المقاومة بواسطة مربى النباتات لتوضيح الصنف النباتى الذى عنده المقدرة على تحمل الإصابة بالآفة .

المقاومة المشتركة Cross - Resistance

الاصطلاح المقاومة المشتركة يستخدم بشكل عريض ولكنه يتعرض كذلك للاستقراء . التعريف البسيط يعنى مقاومة الآفة لاثنين أو أكثر من المبيدات بسبب نفس الميكانيكية الفسيولوجية للمقاومة . فى الغالب فإن المقاومة لواحد من عائلة الكيميائيات تؤدى إلى مقاومة للأفراد الأخرى فى نفس العائلة من المركبات التى لها نفس طريقة إحداث الفعل . كمثال الذباب المنزلى المقاوم لمبيد الددت وهو المبيد الحشرى الكلورينى العضوى تكون مقاومة للمبيدات الحشرية الكلورينية العضوية الأخرى مثل BHC والكلوردين أو الهبتاكلور . المقاومة المشتركة تحدث بواسطة جين واحد أو جينات متعددة .

المقاومة المتعددة Multiple resistance

الاصطلاح مقاومة متعددة تعني أن الآفة تملك اثنين أو أكثر من ميكانيكيات المقاومة المتعددة تقليديا تكون تحت سيطرة أكثر من جين واحد (تتميز بتعدد الجينات Multigene) والتى توجه المقاومة لعائلات مختلفة من المبيدات أو لأنواع مختلفة من إحداث الفعل . الذباب المنزلى كمثال المقاوم للددت والمبيدات الحشرية الكلورينية الأخرى يكون مقاوم كذلك للباراثيون والمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية الأخرى .

تضمينات المقاومة المشتركة والمتعددة خطيرة جداً لأنه فى هذه الحالات فإن المقاومة لمبيد ما تؤدى إلى مقاومة لمبيدات أخرى لمركبات كيميائية جديدة لم تتعرض لها الآفة من قبل . هذا يعنى حدوث مقاومة لمركبات كيميائية جديدة قبل أن تدخل فى الاستخدام الميدانى الفعلى . توجد أمثلة كثيرة عن المقاومة المشتركة والمتعددة مع جميع أنواع المبيدات . الجدول (٩-١) يوضح أمثلة عن هاتين الظاهرتين لكل مرتبة كبرى من الآفات .

تطور المقاومة Development of resistance

تطور المقاومة ترجع إلى التباين الوراثى الذى يحدث فى أى مجموع للكائنات الحية بالازدواج مع عملية الانتخاب الطبيعى . عندما يستخدم إجهاد خارجى على المجموع فإن الأفراد التى عندها طرز وراثى (طرز جينى) تكون أكثر قدرة على الاستمرار فى المعيشة والتكاثر وبالرغم من الإجهاد فإنها سوف تزداد فى الأعداد بينما الأفراد التى لا تستطيع تحمل الإجهاد سوف تتناقص أعدادها تباعاً . فى البداية فإن المجموع الكلى للآفة سوف ينخفض إذا كان الطرز الجينى الذى لا يستطيع تحمل الإجهاد أكثر تكرارية ولكن زيادة تكرارية الطرز الجينى المقاوم للإجهاد فإن أعداد المجموع سوف تعود إلى حالتها فيما قبل تعرضها للإجهاد .

الأفراد فى المجموع التى لا تستطيع تحمل المبيد يقال عنها أنها حساسة لهذا المبيد . وهذه تعرف وراثياً على أنها تحمل الألليل الحساس أو S – allele لهذا النوع الخاص من كيفية إحداث الفعل . الأفراد التى تستطيع تحمل المبيد يقال أنها مقاومة أو تحمل الليل المقاوم r- allele . الأفراد ذات الليلات الحساسة أو المقاومة توجد طبيعياً فى جميع مجاميع الآفات . فى غياب المبيدات فإن الليلات الحساسة تحدث فى تكرارية عالية فى المجموع عما هو الحال مع الليلات المقاومة بسبب أن جزاء اللياقة يكون الغالب مرتبط بالليل المقاومة . لذلك فإن الأفراد التى تحمل الليلات المقاومة (r) تكون معيبة ولا تتمتع بميزة عندما تتنافس مع الأفراد ذات الليلات الحساسية فى غياب الضغط الانتخابى . التكرارية الطبيعية لألليلات المقاومة تكون تقليديا أقل من ١ : ١٠٠٠ وفى الغالب تكون

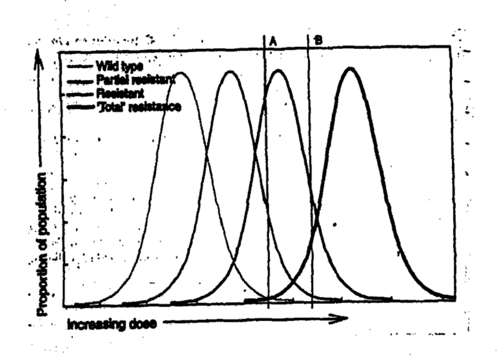
أقــل مــن ١ : ١٠٠٠,٠٠٠ كمثال فإن الليلات المقاومة فى الفطريات تكون أقل من ١ : ١٠٠٠,٠٠٠,٠٠٠ .

جدول (٩-١) : بعض الأفات الشائعة ومراتب المبيدات التى كونت بعض مجاميع الأفات على الأقل مقاومة لفعلها .

Pest type	Pest	Pesticide classes to which pest is resistant
Pathogen	Botrytis cinerea	Benzimidazoles, dicarboximedes, anilopyrimidnes
Pathogen	Late blight	Phenylamides
Pathogen	Erisyphe powdery mildew	Sterol biosynithesis inhibitors, STAR fungicides
Weed	Ryegrass and blackgrass	All ACCase inhibitors, ALS inhibitors, dinitroaniines, glyphosate amitrole, others
Weed	Green foxtail	All ACCase inhibitors, dinitroanilines
Weed	Lambsquarters	ALS inhibitors, triazines, auxin type
Insect	Colorado potato beetle	Organophosphates, carbamates, pyerthroids, others
Insect	Diamondback moth	Organophosphates, carbamates, pyerthroids, Bt, others
Insect	Greenhouse whitefly	Organophosphates, carbamates, pyerthroids
Arachnid	Two-spotted spider mite	Organophosphates, carbamates, pyerthroids, others

اســتخدام المبيد يخلق ضغط انتخابى على مجموع الآفة المستهدفة والتى تخفض من تكــرارية اللــيلات الحساسة (s) وتزيد من تكرارية الليلات المقاومة (r) . التغير فى تكــرارية نوعــى الاللــيلات يحدث بسبب أن الأفراد ذات الليلات المقاومة (r) تستطيع التكاثــر بينما الأفراد ذات الليلات الحساسة (s) تقتل أو تخفض كفاءتها التناسلية . يوجد جــزء صــغير فقط من الطرز البرى فى المجموع يملك الليلات المقاومة (r) وتستطيع تحمــل الضغط الانتخابى (شكل ٩-٣) . إذا حدث الضغط الانتخابى على أجيال متعددة فــإن مجموع كل جيل متتابع يحتوى على نسبة أكبر من أفراد اللاليلات المقاومة ومعظم

هـذه الأفراد تعيش وتتكاثر . بعد ثلاثة أجيال فإن جرعة المبيد (A) فى المثال النظرى (شـكل ٩-٣) تصبح غير فعالة . الفعل التقليدى يتمثل فى استخدام الجرعة العالية (B) أو زيـادة مرات التطبيق . المعدل العالى أو زيادة مرات التطبيق تؤدى إلى زيادة الضغط الانتخابـى ومـن ثـم تـزيد من تكرارية وجود الأفراد فى المجموع التى تحمل الليلات المقاومـة (r) من حيث التأثير فإن الجرعة النصفية القاتلة LD_{50} للمجموع تزداد. عند تمثـيل اسـتجابة مجمـوع الآفة لمبيد ما فإن أحد خطوط السمية يمثل المجموع الحساس والخـط الآخر يمثل المجموع متوسط المقاومة والخط الثالث يمثل المجموع ذات المقاومة العالـية . عـند نقطـة مـا تكـون تكالـيف المكافحـة غير مقبولة أو تؤدى التأثيرات التوكسـيكولوجية والبيئية لسبب استخدام معدلات عالية أو تكرار استخدام المبيد إلى وقت استخدام هذا المبيد .



شـكل (٩-٣) : التأثيـر النظرى لتكرار استخدام المبيد على جزء من مجموع الآفة الذى يطور مقاومـة للمبيد ، المجموع الحساس البرى على اليسار والمجموع ذات المقاومة العالـية علـى اليمين . (A) تمثل جرعة المبيد المستخدم فى مكافحة المجموع الحسـاس ، الخـط (B) يمـثل جرعة المبيد الكبيرة المطلوبة لقتل الآفات ذات المقاومة المتوسطة وهى غير فعالة ضد الآفات المقاومة .

المـــثال النظـــرى للوقت المطلوب لتطور المقاومة فى مجموع الأفة يتبع السيناريو الموضح فى الجدول (٩-٢) . من الملاحظ أن الجدول تناول أجيال الأفة بدلاً من السنوات . مـــع الأفات مثل العنكبوت الأحمر أو الممرضـات التى لها أجيال متعددة فى الموسم فإن المقاومـــة تظهـــر فـــى نهاية الموسم الأول وتكون خطيرة بعد موسمين . مع الحشرة أو الممـــرض ذات الجـــيل الواحد فى السنة وترحيل مجموع قليل فيما وراء سنة واحدة فإن المقاومة تظهر فى خمس سنوات . المقاومة لن تظهر حتى بعد ٥ سنوات مع الأفات التى فـــيها طور أو مرحلة بقائية غير نشطة ثابتة لما وراء سنة مثل الحشائش مع بنك البذور لأن البذور الساكنة لا تتعرض للضغط الانتخابى .

جدول (٩-٢) : الظهور النظرى للمقاومة فى مجموع الأفة بناء على مستوى مكافحة ٩٩ %

Cycle	Apparent population susceptibility	Resistance frequency (%)
1	Susceptible, control satisfactory	0.002
2	Still susceptible, control satisfactory	0.02
3	Control probably acceptable, but a few escapes noted	0.2
4	Control may still be adequate, but escapes now quite noticeable	2.0
5	Pesticide no longer provides adequate control	20

اللياقة Fitness

اللـــياقة الايكولوجـــية (أو اللياقة) للمقاومة فى مقابل الطرز الحيوى الحساسة تحدد النسب الابتدائية فى المجموع قبل التعرض للمبيد والمعدل التى عنده يعاود حدوث التوازن الأول بعد زوال الضغط الانتخابى . الضغوط الانتخابية تغير اللياقة النسبية للطرز الجينية المختلفة . اللياقة كما عرفت فى المفهوم الايكولوجى ليس من الضرورى أن تعنى " العنف Vigor أو الشدة Strength " . فى العديد من الحالات فإن الأليلات المقاومة (r) ترتبط بلياقة منخفضة أو ضعف أو جزاء اللياقة والتى تجعل وتحافظ على الطرز الحيوى المقاوم r – biotype عـــند مستوى منخفض فى المجموع عندما لا يكون هناك ضغط انتخابى . كمـــثال فإن الطرز الحيوية الشائعة من زهرة الشيخ المقاومة للأترازين فيها معدلات بناء

ضـــوئى منخفض نسبياً عن النباتات ذات الليلات الحساسة و هذا يعنى أن نباتات اللاليلات المقاومة (r) لا تنمو كما فى النباتات الحساسة. منّ الخوخ الأخضر يقدم واحد من أفضل الأمـــثلة عـــن خفض اللياقة فى الحشرة المقاومة . سلالات المنّ الأكثر مقاومة للمبيدات الفوســفورية العضوية والكاربامات والبيرثريودز تكون لياقتها نصف لياقة الطرز الحيوية الحساسة فى غياب المبيدات الحشرية وهذا ربما يرجع إلي النسبة الكبيرة نسبياً لبروتينات الجسم والتى توجه نحو فقد سمية المبيدات الحشرية فى السلالات ذات المقاومة العالية فإن إنزيمات الاسترازات التى تفقد المبيد سميتة تمثل ٣% من البروتين الكلى فى الجسم .

إذا كانـــت اللـــيلات المقاومــــة (r) تحمل جزاء اللياقة فإن تكرارية الطرز الحيوى المقـــاوم تـــنخفض بمجـــرد زوال الضغط الانتخابى . إذا لم يوجد حمل للياقة بين الطرز الحيوية مع الالليلات المقاومة والحساسة كما فى الطرز الحيوية فإنها تكون متساوية اللياقة وحينـــئذ فـــإن تكرارية الليلات المقاومة سوف ينقص فى غياب الضغط الانتخابى إلا إذا حدثت هجرة كثيفة . مع معرفة أن الآفات ذات الليلات المقاومة تتساوى أو تقل فى اللياقة عمـــا هـــو الحـــال مع الألليلات الحساسة تستطيع تغيير الاقتراب في اتجاه برنامج إدارة المقاومة ولكن تقدير اللياقة صعب .

شدة المقاومة Intensity of resistance

المقاومـــة قد تختلف فى الشدة بين الطرز الحيوية المختلفة للنوع . تقاس الشدة على أســاس كـــم تحمل أكثر فى المجموع المقاوم للمبيد بالمقارنة بالوضع فى المجموع البرى الطبيعى . فى الشكل الخاص بتمثيل مقاومة المجاميع المختلفة للآفة لمبيد ما كان المجموع (c) أكثـــر مقاومة بحوالى ١٠٠ مثل عن المجموع (A) وزادت الجرعة النصفية القاتلة LD_{50} برتبتين فى الكبر . عندما تزداد الجرعة LD_{50} بعشرة أمثال فإن المقاومة لا يمكن السيطرة عليها . هناك عديد من الحالات سجلت فيها زيادة ١٠٠ مرة .

معدل تطور المقاومة Rate of resistance development

المعـــدل الـــذى عنده تتطور ظاهرة المقاومة فى مجموع الآفة يحدد أو يقدر بواسطة عـــوامل متداخلة عديدة والتى تبنى على أساس مستوى تعرض الآفة للضغط الانتخابى . فيما يلى بعض من هذه العوامل الهامة .

١- تكرارية وجود أو حدوث الليل أو الليلات المقاومة فى المجموع البرى الطبيعى وبيولوجية مجموع الكائن التى يسيطر عليها بواسطة :

١-١- عـــدد الأجـــيال فى السنة تؤثر على السرعة التى يظهر المجموع تحول فى الطـــرز الجينى حيث أنه كلما زادت أعداد الأجيال أدت إلى الظهور السريع للمقاومة .

١-٢- جــزاء اللـــياقة ترتبط بالأليلات المقاومة (r) التى قد تحافظ على الليلات المقاومة عند تكرارية واطية نسبيا . نقص جزاء اللياقة قد يؤدى إلى ظهور أكثر سرعة للمقاومة .

١-٣- عدد الليلات المقاومة المشتركة والتى يمكن أن تغير المعدل التى تظهر عنده المقاومـــة . إذاكانت المقاومة تحت سيطرة جين فردى فإنها تتطور بسرعة أكثر عما هو الحال إذا كانت تحت سيطرة جينات عديدة .

١-٤- الســهولة التـــى يمكن أن تتبادل فيها الجينات بين أفراد المجموع (انسياب الجين Gene flow) تغير من المعدل الذى عنده تنتشر الأليلات المقاومة والحساســة خـــلال المجموع . انسياب الجين العالى بين المجاميع المعاملة وغير المعاملة يميل إلى إبطاء ظهور المقاومة فى المجموع .

٢- التعمــيمات حول كيف أن كيمياء المبيد وطريقة إحداث الفعل تؤثر على تطور المقاومة لا تبدو ممكنة بين العائلات المختلفة من المبيدات . السرعة التى تظهر بها المقاومة تخص عائلة المبيد المعنى وفى داخل العائلة فإن الكيميائيات القريبة مـــن بعضـــها فى الغالب تظهر ميل طبيعى مشابه فى الانتخاب نحو المقاومة . بعض طرق إحداث الفعل يبدو أنها أكثر تحفيزاً لانتخاب المقاومة . مسار تخليق الأسيتولاكتات فى النباتات يبدو أنها تميل إلى تطوير المقاومة لمبيدات الحشائش التـــى تـــبطل عمـــل الإنـــزيمات فى هذا المسار . العديد من عائلات المبيدات الحشـــرية مثـــبطات لإنزيم الكولين إستريز ومن ثم فإن المقاومة لهذه المبيدات الحشـــرية عادة تتضمن خليط من معدلات التثبيط الاختزالية وفقد السمية النهائى للمبيد الحشرى . العديد من الأمثلة عن المقاومة المشتركة بين المبيدات الحشرية الفوســفورية العضـــوية والكاربامات تكون نتيجة انتخاب الطرز الجينية القادرة علـــى مراوغة تأثير تثبيط الكولين إستريز للمبيد الحشرى . المقاومة للعديد من المبـــيدات الفطـــرية الجهازية تتطور بسرعة جداً بعد إدخالها (سنوات قليلة) ومازالت هناك قليل أو لا توجد مقاومة للمبيدات الفطرية الكبريتية أو النحاسية .

٣- النشـــاط والأثـــر الباقى الطويل والثبات البيئى للمبيد قد يؤدى إلى ظهور سريع للمقاومـــة . عندما يبقى المبيد فعالاً لفترات طويلة يزداد الضغط الانتخابى لأنه يحدث ويستمر لفترات طويلة .

٤- كلما زادت الجرعة المستخدمة من المبيد كلما زاد الضغط الانتخابى .

٥- الاســتخدام المـــتعدد لنفس المبيد عبر المحاصيل المتعددة أو تكرار التطبيق فى نفس الموسم على نفس المحصول تؤدى إلى ظهور أكثر سرعة للمقاومة .

٦- المقاومـــة تتطور بسرعةأكثر إذا تمت معاملة كل مجموع الآفة . مع مفصليات الأرجــل والممرضـــات والفقاريات فإن وجود المساحات غير المزروعة وغير المعاملة التى تأوى الآفات ذات الألليلات الحساسة تبطيء تطور المقاومة وتؤدى إلى رجوع الآفة مرة أخرى إلى المساحات المعاملة . بالنسبة للحشائش فإن بنك الـــبذور الساكن لا يتعرض لمبيد الحشائش ومن ثم يعمل على صيانة الألليلات الحساسة فى المجموع .

٧- عـــندما تســتطيع الأفــراد ذات الأللــيلات المقاومـــة فى المجموع الحركة فى المساحات غير المعاملة فإنها تقلل من فاعلية هذا المبيد حتى لو لم يكن مستعملاً فـــى هذه المساحة من قبل . الحشرات المتحركة والفقاريات تستطيع نقل جينات المقاومة لمساحات جديدة . مع الحشائش فإن الليلات المقاومة يمكن أن تحمل فى حبوب اللقاح للنباتات التى تلقح بالرياح مثل أنواع الكوثيا وغيرها أو النبات كله يســتطيع نشــر الــتقاوى ذات الألليلات المقاومة مثل التين الشوكى الروسى . بالنسبة للممرضات النباتية فإن جراثيم العديد من الأنواع توجد فى الرياح وتنقل جينات المقاومة من منطقة لأخرى .

الجدول (٩-٣) يلخص أهمية العديد من العوامل التى سبقت الإشارة إليها . النباتات المحـــورة وراثياً لتحقيق المقاومة للأفات تبرز اهتمام خاص يتعلق بانتخاب الأفات القادرة على المراوغة من المقاومة .

جدول (٩-٣) : ملخص لمخاطر المقاومة للمبيد وعلاقته بمختلف تكتيكات إدارة السيطرة على الأفات

Management option	Risk of Resistance		
	Low	Medium	High
Pesticide mixture or rotation in cropping system	> two modes of action	Two modes of action	One mode of action
Use of same mode of action per person	Once	More than once	Many times
Cropping system	Multicrop rotation	Limited rotation	No rotation
Pest infestation level	Low	Medium	High
Pest control in last three cycles	Good	Declining	Poor
IPM system	All tactics (biological, cultural, physical, behavioral, chemical)	Pesticide and limited other tactics	Pesticide only

عـندما تنشـر النـباتات المهندسة وراثيا التى تحمل المقاومة للأفات لا توجد دورة لإحداث الفعل والضغط الانتخابى يستمر بالضرورة طالما ظل النبات موجودا . من الأمثلة الجاريـة نقل الجينات التى تشفر إنتاج اندوتوكسين بكتيريا Bt فى الذرة والقطن وجينات غـلاف البروتين فى الفيروسات المختلفة فى القرعيات . إذا لم تتخذ قيود صارمة وطرق صارمة كذلك لتلافى حدوث المقاومة فى هذه الأغلفة فإن الحماية التى تتحقق بواسطة هذه الجيـنات تكون قصيرة المدى . نشر المحاصيل التى تحتوى جينات تعبر عن اندوتوكسين Bt تحقـق كفـاءة عالية أو تمنع استخدام رش بكتريا Bt كوسيلة فى إدارة السيطرة على الأفات .

يجـب الحـيطة والحذر فى نشر المحاصيل المهندسة وراثيا لمقاومة الأفات لأنه لا يـوجد سبب ايكولوجى يجعلنا نفترض أن التكنولوجيا سوف تقدم أى حل أكثر ثباتاً لإدارة السـيطرة على الأفات عن ذلك الذى تحقق بواسطة استخدام المبيد . المخاطر الايكولوجية لمقاومـة الأفة مع المحاصيل المهندسة وراثيا كبيرة بل قد تكون أكبر من تلك التى تسبب عـن استخدام المبيدات . تأثر المبيدات التى تتاح من خلال المحاصيل المهندسة وراثيا قد يكون غير عكسى إذا كانت الجينات تتحرك فى المجاميع البرية وإذا كانت الأصناف غير المهندسة وراثيا غير متاحة لفترات طويلة .

ميكانيكيات المقاومة Mechanisms of Resistance

مقاومة الأفات لفعل المبيد قد ترجع لواحد أو أكثر من التغيرات الفسيولوجية العديدة فى الأفة . فيما يلى بعض التغيرات الكبرى التى قد تحدث :

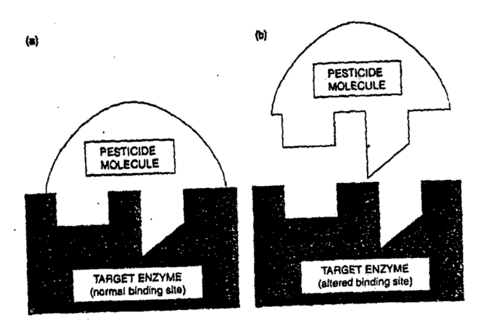
١- الامتصاص أو الانتقال فى الأفة : التغيرات فى الامتصاص أو الانتقال تعنى أن المبيد لا يصل إلى موقع إحداث الفعل عند التركيزات الكافية للنشاط .

٢- الإنـزيم المسـتهدف أو موقع إحداث الفعل : التغيرات فى موقع الارتباط على الإنزيم أو البروتينات الأخـرى توقف المبيد من إحداث تأثيره التثبيطى العادى (شـكل ٩-٤) . المبـيد لا يعمـل ببسـاطة أكثر . كمثال فإن مبيد الحشائش الأتـرازين الذى يعمل على تثبيط عملية البناء الضوئى فى النباتات الحساسة لا يـرتبط علـى الموقـع النشط فى مسار البناء الضوئى فى حشيشة زهرة الشيخ المقاومة . تغيير أو التغير فى موقع حدوث الفعل من أكثر الأسباب الشائعة التى تحدد تطور المقاومة .

٣- زيادة تمثيل المبيد فى الأفة المقاومة . فى هذا المقام يحدث تمثيل سريع للمقاومة إلى صورة غير نشطة فى الأفة المقاومة .

٤- حجـز المبـيد Sequestration of the pesticide الأفة المقاومة ذات مقدرة علـى احتواء المبيد فى خلاياها مما يحول دون وصول المبيد إلى الموقع النشط

كمثال فإنه يحدث حجز أو عزل المبيد فى الفراغات . هذه الميكانيكية تحدث مع المبيدات العشبية والفطرية ولكنها لا تعتبر هامة مع المبيدات الحشرية .



شكل (٩-٤) : رسم توضيحى عن مكان الارتباط المتغير الذى يحقق خفض فى فعل المبيد . (a) المبـــيد يرتبط على المواقع النشطة فى فوران الوسيط الطبيعى لتعطيل الإنزيم ، (b) تغر موقع الارتباط ومن ثم لا يستطيع المبيد بالارتباط تاركا الموقع مفتوحا لدخول أو فوران الوسيط .

٥- المقاومة السلوكية : هذا يعنى أن الآفات المقاومة تستطيع تجنب المبيد بسبب رد فعلها الخاص وهى تنطبق على الآفات المتحركة فقط ذات نظم الأجهزة العصبية . سلوك البعوض خارج المبانى جعلها مقاومة للددت لأنها تتجنب التعرض بعدم

الاستقرار على المبانى المعاملة . كبديل فإن البعوض الذى يعيش داخل المبانى يقتل بواسطة الددت لأن سلوكه يتضمن الاستقرار على حوائط المبانى المعاملة . المجموع يتحول إلى الطرز الحيوى الذى يعيش خارج المبانى Outdoor استجابة للضغط الانتخابى للرش الروتينى للحوائط الداخلية مع الددت . معظم الفقاريات مثل الفئران والسناجب الأرضية تمرض ولكنها لا تقتل بواسطة الطعوم المعاملة بالمبيد ومن ثم لا تقبل على تناول الطعم مرة أخرى ويقال أنها ذات " الخجل من الطعم bait shy "

قياس المقاومة Measuring Resistance

السؤال الأساسى أو التقليدى الذى يبرز كلما جاء الكلام عن المقاومة يتمثل فى الكشف عن ظهور المقاومة وكيفية قياس تطورها فى المجموع . لإدارة السيطرة على الآفات قد يقوم البعض بتحديد الدرجة التى توجد عليها . التقييم الحيوى لقياس المقاومة تتوقف على نوع الآفة وتكون واحدة من الآتى :

١- التقييم الحيوى Bioassays : منحنيات العلاقة بين الجرعة والاستجابة توضع لمقارنة المجموع الحساس مع المجموع المشكوك فى مقاومته . المنحنيات تقدم معلومات عن تكرارية حدوث وشدة المقاومة . التقييم الحيوى الفعلى المستخدم يعتمد على نوع الآفة تحت التقييم . الوقت المطلوب لإجراء التقييم الحيوى يمثل مشكلة حيث أن توفير المعلوماتية عن المقاومة ذات أهمية كبيرة فى بداية تنفيذ وسائل التغلب على المقاومة .

٢- التقييم البيوكيميائى والكيميائى المناعى Biochemical and immunochemical assays : هذا التقييم يكشف عن وجود الإنزيمات المتغيرة فى المجموع المشكوك فى مقاومته . معظم هذه التحليلات تستخدم على المستوى البحثى ولكنها قد تكون ذات استخدامات عملية فى المستقبل ميدانياً . توجد حوافز اقتصادية لتطوير هذه الأنواع من التحليلات الأكثر تعقيداً على مستوى الحقل .

٣- طرق الوراثة الجزيئية Molecular genetic techniques : الاختلافات فى الحمض النووى " دنا DNA " بين مجاميع الآفة الحساسة والمقاومة يمكن الكشف عنها باستخدام الطرق الجزيئية وتقدم معلومات عن الاختلافات الوراثية بين مجاميع هذه الأنواع . الطرق الوراثية الجزيئية لا تجرى فى الوقت الراهن ولكنها تستخدم بواسطة المعامل الخاصة والبحاث الأكاديميين وصناع الكيميائيات للتحديد الكمى لدرجة المقاومة .

إدارة السيطرة على المقاومة Resistance management

إدارة السيطرة على المقاومة تتضمن التكتيكات التى تخفض من الضغط الانتخابى أو تقلـــل من نسبة المجموع المعرض للضغط الانتخابى . الهدف الرئيسى فى إدارة السيطرة علـــى المقاومة يتمثل فى صيانة مزايا وفوائد تكتيكات الإدارة بناء على الطرق الزراعية والمبـــيدات أو جينات المقاومة . إدارة السيطرة على المقاومة فى النبات المهندسة وراثيا ببكتـــريا Bt ذات أهمية خاصة ويجب أن تكون جزء من أى برنامج يوصى باستخدام هذا المحصول .

لقد طور الحشريون استراتيجية يطلق عليها " الإدارة المتكاملة للمقاومة Integrated Resistance Management أو (IRM) . اللجان المنوط بها اتخاذ الإجراءات الخاصة بالمبـــيدات فـــى الصناعة تقوم بتقييم المقاومة للمبيدات وتقديم دلائل لإدارة المقاومة للمبيد المقـــاوم . الطرق الخاصة بتفادى أو نقص تطور المقاومة فى العادة ما هى إلا محاولات تعكس العوامل التى تساهم فى هذا التطور . الخطوات التالية تعتبر جزء من برنامج إدارة السيطرة على المقاومة .

١- استكشـــاف تـــواجد الطرز الحيوية المقاومة : الخطوة الأولى فى إدارة المقاومة تتمـــثل فى تحديد تكرارية حدوث وشدة المقاومة . الاستكشاف المبكر ضرورى إذا كـــان مطلوب السيطرة على المقاومة قبل أن يوقف استخدام المبيد . المقاومة يمكـــن أن تشوش مع المكافحة الفقيرة الناتجة من عامل من العوامل العديدة مثل التطبيق فى التوقيت الخاطىء لنمو الآفة أو معدل التطبيق الخاطىء أو الاستخدام غير السليم الذى يؤدى إلى تغطية غير كافية أو حتى استخدام الكيميائيات المعيبة أو غيـــر الصـــالحة . إذا ظهـــر وجود المقاومة يجب أن يجرى تحليل لمجموع المقاومـــة المـــزعوم . مـــع تأكـــيد فرضـــية وجود المقاومة يجب اتخاذ بعض الإجراءات التالية :

٢- تحوير استخدام المبيد Modify pesticide usage :

٢-١- تـــبديل أو تدوير المبيدات ذات كيفية إحداث الفعل المختلفة . عدم الاستمرار فى استخدام نفس المبيد أو المبيدات الأخرى التى لها نفس طريقة إحداث الفعل . تـــوجد صعوبة فى هذا المقام حيث أن معظم المستخدمين لا يعرفون طرق إحـــداث الفعـــل للمبيدات . لقد اقترح وضع شفرات أو ملصقات على عبوات المبـــيدات توضح طرق إحداث الفعل كوسائل للتغلب وتفادى هذه الصعوبة . نقـــص تـــواجد المبـــيدات الفعالة ذات طرق إحداث الفعل المختلفة قد تحد من فرص الاختيار لتدوير المبيدات ذات طرق إحداث الفعل المختلفة .

٢-٢- مــن الضـــرورى الأخذ فى الاعتبار مشكلة المقاومة المشتركة / المتعددة . تدويــر المبيدات المختلفة لا تحقق خفض فى الضغط الانتخابى إذا كانت الأفة مقاومة لأكثر من طريقة واحدة لإحداث الفعل.

٢-٣- مخاليط المواد الفعالة من العائلات الكيميائية المختلفة ذات طرق إحداث الفعل المخــتلفة يجــب "أن تستخدم . هذا التكتيك موصى به على نطاق عريض فى إدارة الســيطرة علــى الممرضـــات النباتية والحشائش ولكنها لا تستخدم مع مفصليات الأرجل .

٢-٤- اســتخدام المعــدل المخفــض من المبيد تعتبر توصية قياسية لتأخير تطور المقاومة حيث أنها تقلل الضغط الانتخابى فى المجموع المستهدف .

٢-٥- تكــرار معاملات المعدل المنخفض لنفس المبيد ولو أنها يجب ألا تستخدم فقد لوحظت بوجه خاص مع بعض المبيدات الفطرية .

٢-٦- عندما يكون من المجدى أو الضرورى استخدام المبيدات ذات الثبات القصير بالمقارنـــة بالضغط الذى يحدث من جراء استخدام المبيدات ذات الأثر الباقى الطويل .

٢-٧- يجــب تــدوين الاســتخدامات على البطاقة الاسترشادية والتوقيت المناسب للاستخدام على طور حياة الحشرة الحساس . هذا يعتبر ذات أهمية على وجه الخصوص مع الحشرات .

٢-٨- تطويــر المبيدات الجديدة (إجراء للصناعة وليس للمزارعين كأفراد) تعتبر مــن الاستراتيجيات الخاصــة المستخدمة على نطاق واسع فى الماضى بواسطة صــناعة المبــيدات . الاعتماد على مبيدات جديدة لا تقدم حلول طويلة المدى للمشاكل المرتبطة للمقاومة بسبب :

٢-٨-١- المقاومـــة تطــورت ضد كل المبيدات الجديدة مما يسهم فى حدوث طاحونة المبيد .

٢-٨-٢- أصــبح مـــن الصـــعوبة المتزايدة وبتكاليف متزايدة الحصول على مبيدات جديدة للسوق .

٢-٨-٣- المقاومـــة المشـــتركة قــد تحدد النشاط حتى المبيدات الجديدة التى طورت .

٣- استخدام خليط من تكتيكات المكافحة . هذا يشار إليه بعوامل الموت الدائرة وهى واحد من الأسباب لإبداء مفهوم الإدارة المتكاملة للسيطرة على الآفات .

٣-١- استخدام مبيدات بديلة .

٣-٢- استخدام الإدارة الزراعية لتقليل تأثير الافة لأكبر درجة ممكنة .

٣-٣- استخدام المكافحة الميكانيكية إذا كان ذلك مجديا وهو اختيار خاص وثيق الصلة لإدارة السيطرة على مقاومة الحشائش الاستراتيجية تتضمن استخدام العزيق اليدوى لإزالة الحشائش التى هربت من المعاملة بمبيد الحشائش إذا أزيلت طبيعيا قبل أن تستخدم البذور قبل أن تنقل الجينات للجيل التالى .

٣-٤- الحفاظ على الكائنات النافعة وإدخال المكافحة الحيوية إذا كان ذلك مجدياً . هذا التكتيك هام على وجه الخصوص لإدارة السيطرة على مقاومة مفصليات الأرجل للمبيدات ولكنها ذات صلة وثيقة قليلة لإدارة السيطرة على المقاومة فى المراتب الأخرى من الآفات .

٣-٤-١- من الأهمية التمييز بان المقاومة للمبيدات من الصفات المرغوبة فى الأعداء الطبيعية . بعض سلالات الأكاروسات المفترسة للمبيد الحشرى أنتجت عن قصد للإطلاق الكبير فى مكافحة آفات الأكاروسات بالمقارنة باستخدام الكيميائى لمكافحة الآفات الأخرى .

٤- تدوير المحاصيل Rotate crops : التدوير لمحصول مختلف فى الغالب تغير من الآفات المطلوب مكافحتها والمبيدات التى يمكن أن تستخدم . هذا التكتيك مفيد جداً فى المقاومة لمبيد الحشائش حيث أن مبيدات الحشائش فى العادة ذات تخصص محصولى بسبب متطلبات الاختيارية . التدوير لمحصول آخر ليست بنفس القدر من الفائدة لأقسام المبيدات الأخرى بسبب أن نفس المبيد فى الغالب يستخدم فى محاصيل مختلفة . التدوير مفيد بدرجة كبيرة لإدارة السيطرة على الحشرات والنيماتودا عندما يحدث محصول التدوير خلل فى دورة الحياة للآفة . التدوير ليس بالأمر الاختيارى للمحاصيل المعمرة (مثل الأشجار والأعناب) .

٥- الحفاظ على جينات الحساسية Preserve susceptible genes : يمكن أن تتأخر تطور المقاومة أو حتى إيقافها إذا لم يتعرض جزء من المجموع للضغط الانتخابى بالمبيد . هدف هذه الاستراتيجية ترك جزء على الأقل من مجموع الآفة بدون معاملة . يمكن تحقيق هذا الهدف بترك أجزاء من المحصول بدون معاملة أو بترك أو تجنيب مساحات خاصة بدون معاملة وهذه يطلق عليها المأوى Refugio . الصعوبة التى تجابه إدخال أو غرس الحفاظ على استراتيجية الليلات المقاومة (r) يتمثل فى عدم وجود دلائل واضحة فيما يتعلق بحجم أو نسبة المجموع التى يجب أن تترك بدون معاملة . البحوث الجارية عن بيولوجية الحفاظ واستخدام مفاهيم الجغرافية الحيوية للجزر قد تساعد بشكل مؤكد فى تصميم المأوى لأكثر كفاءة .

المشاكل المتعلقة بالإدخال Implementation problems

إدخال التكتيكات لإيقاف ومجابهة تطور المقاومة للمبيد فى مجاميع الآفة لاقت نجاحا متوسطا فى الماضى . توجد أسباب معقدة عديدة لهذا الوضع وسوف نشير إلى القليل منها فى هذا المقام .

١- صناعة المبيدات Pesticide industry : صناعة المبديات قد تمسك مفتاح إدارة السيطرة على المقاومة . الصعوبة الكبرى تتمثل فى تحقيق تعاون بين الشركات المتنافسة . تطور لجان اتخاذ إجراءات مقاومة الآفات للمبيدات من قبل صناعة الكيميائيات ساعدت كثيرا فى التغلب على المشكلة الأخيرة .

٢- المزارعون Farmers : إذا لم يكن المزارعون على دراية كبيرة بالنواحى الايكولوجية فأنهم يحتمل القيام باستخدام المركب الذى يحقق عائدات مجزية وفورية بصرف النظر عن احتمالية تطور المقاومة فى المستقبل .

٣- وضع وتأسيس النواحى التعليمية والتشريعية : لقد كان القطاع الخاص بطيئا فى البداية لمناقشة موضوع مقاومة الآفات لفعل المبيدات ونقل أهميتها للفلاحين . لقد لاحظ عالم الحشائش فى أيداهو " كان يجب أن أتنبأ بظهور المقاومة لمبيد الحشائش كلوروسلفيرون ولكنى لم أفعل " . يجب على المجتمع الأكاديمى والتشريعى الاستمرار فى تقريز المشاكل التى تجلبها المقاومة لإدارة السيطرة على الآفات .

٤- العامة Public : جزء من الاستخدام السنوى للمبيدات فى أمريكا يحدث خارج القطاع الزراعى (ملاك المبانى - ملاعب الجولف - الحدائق) . إدارة السيطرة على المقاومة بعمومية الكلام فقيرة التناول فى هذه المجالات ويتمثل فى الاستخدام المفرط للمضادات الحيوية مع البشر وتطور البكتريا المقاومة .

أمثلة عن المقاومة / إدارة السيطرة عليها Resistance / management

الممرضات النباتية Pathogens

تحدث المقاومة للعديد من مجاميع المبيدات الفطرية الكبرى وهذا يتطلب تغيير طرق وسبل استخدام المبيدات الفطرية . حتى الأن لا يوجد دليل عن المقاومة للمبيدات الفطرية النحاسية والكبريتية بالرغم من أنها استخدمت على نطاق واسع لأكثر من قرن من الزمان. يوجد كذلك دليل قليل عن المقاومة للمبيدات الفطرية من مجاميع الداثيوكرباماتات والفثاليميدات أو الدانيتروفينولات . لقد وصلت المقاومة لحد ١٠٠ - ٥٠٠ مثل بالمقارنة بحساسية النوع البرى للمبيدات الفطرية التى أدخلت حديثا والعديد من المركبات الجهازية والتى تتضمن :

١- الأميــنو بيريميدينات Aminopyrimidines : المقاومة موجودة فى العديد من أنــواع الممرضــات . الفطــريات مــن أجــناس بوتر ايتس وفينتوريا من أكثر الممرضات أهمية فى هذا الخصوص .

٢- البنــزيميدازولات Benzimidazoles : العديد من الفطريات مقاومة لهذا القسم مــن المبــيدات الفطرية بما فيها البوتراتيس فى الأعناب وأعفان البنسيليوم فى المــوالح والميكوســفيريللا فــى المــوز . تحدث المقاومة المشتركة بين جميع المبــيدات الفطــرية فى هذا القسم حيث البينوميل من أفضل الأمثلة المعروفة . بعض الممرضات النباتية طورت مقاومة بسرعة خلال ٢ – ٣ سنوات والأخرى استغرقت ١٠ – ١٥ سنة .

٣- الفينــيل أميدات Phenylamides : هذه المجموعة تشمل الميتالكسيل والمبيدات الفطرية المرتبطة به ذات الفاعلية ضد الفطريات البيضية . لقد أدخل هذا القسم مــن المبــيدات الفطرية عام ١٩٧٧ وفى خلال ٣ سنوات فقط ظهرت المقاومة للبــياض الزغبى فى الخيار واللفحة المتأخرة فى البطاطس والبياض الزغبى فى الأعــناب . خلائط المبيدات الفطرية التى لها طرق إحداث فعل مختلفة حافظت علــى المقاومــة فــى مســتوى تحت الإدارة والسيطرة . إدارة السيطرة على ممرضات الفطريات البيضية صعبة بدون الكيميائيات .

٤- دايكربوكسيميدات Dicarboximides : الممرض الهام ذات الاهتمام فى مجال المقاومــة لهــذه المجمــوعة من المبيدات الفطرية فطر بوتراتيس سينيريا . لقد أدخلت الدايكربوكسيميدات فى منتصف ١٩٧٠ وظهرت المقاومة خلال ٣ – ٥ سنوات . المقاومة المشتركة بين مركبات الدايكربوكسيميدات شائعة الحدوث .

٥- مثــبطات تخلــيق الأســتيرول (SBI 's) : المجموعتين المختلفتين يتكونا من مثــبطات الداثميللة (SBI's) والمورفولينات . المشاكل العملية للمقاومة تطورت للعديد من هذه المبيدات الفطرية خلال ١٠ سنوات من الاستخدام بعد إدخالها فى منتصــف ١٩٧٠ . الممرضــات الأكثــر أهمــية كانت البياض الدقيقى للشعير والخــيار والأعناب لأجناس ايريزيف وفينثوريا وغيرها . يوجد عديد من أنواع المبــيدات الفطرية الإضافية المعروف عنها حدوث ظاهرة المقاومة . لمزيد من المعلــومات يمكــن الــرجوع إلــى .(Heanry et al (1994 أو زيارة موقع FRAC (٢٠٠٠) على الحاسوب الآلى .

الحشائش Weeds

المقاومة لمبيدات الحشائش منتشرة بشكل واسع هذه الأيام فى مجاميع الحشائش على مستوى العالم وهى تتضمن معظم أنواع المبيدات المعروفة . الشكل (٩-٥) يوضح بعض الأمثلة لبعض المجاميع المتخصصة . فيما يلى نشير إلى بعض الأمثلة الخاصة :

١- الترايازنيات Triazines : لقد كان الأترازين أول مبيد حشائش تكونت له مقاومة مؤكدة . الأن معروف ما يقرب من ٦١ نوع من الحشائش لها مجاميع مقاومة للأترازين ومبيدات الحشائش الترايازينات المرتبطة به . العديد من هذه المبيدات أظهرت مقاومة مشتركة لمبيدات الترايازينات الأخرى .

٢- مثبطات تخليق الأحماض الأمينية ذات السلاسل المتفرعة : هذه المبيدات تثبط إنزيم أسيتولاكتات سينسيز (ALS) . مبيدات الحشائش فى مجاميع السلفونيل يوريا والأميدازولينون لها نفس طريقة إحداث الفعل هذه . يوجد ما يقرب من ٦٣ نوع من الحشائش فيها مجاميع مقاومة لمبيدات الحشائش هذه . الحشائش المقاومة لمبيد واحد تظهر مقاومة مشتركة لجميع مبيدات الحشائش الأخرى فى هذه المجاميع . لقد ظهرت المقاومة فى مجاميع الحشائش خلال ٤ - ٥ سنوات من الاستخدام التجارى . لقد أصبحت المشكلة خطيرة مما يؤدى إلى إيقاف استخدام هذا المركب فى بعض الحالات والظروف.

٣- مثبطات التخليق الحيوى لليبيدات (AC Case) . مبيدات الحشائش التى لها هذه الطريقة من إحداث الفعل تثبط إنزيم Acetyl Co A carboxylase ويحقق مكافحة غير مسبوقة للحشائش النجيلية . حشيشة الراى فى استراليا أصبحت شديدة أو كاملة المقاومة لجميع مبيدات الحشائش ضد النجيليات مما يستدعى تغيير كامل فى منظومة إدارة السيطرة على الحشائش . لقد أظهرت ٢١ من أنواع الحشائش الشائعة مقاومة لمبيدات الحشائش هذه بما فيها الشوفان البرى والنجيل الأسود وذيل الثعلب .

٤- جليفوسات : المقاومة لمبيد الحشائش هذا تأكدت فى استراليا ويحتمل وجودها فى كاليفورنيا وميرلاند.

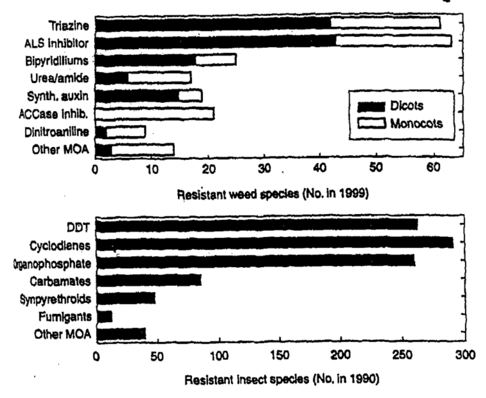
٥- المحاصيل المقاومة لمبيدات الحشائش : عى نفس منوال المحاصيل المهندسة وراثياً لمقاومة الحشرات فإن استخدام المحاصيل المقاومة لمبيدات الحشائش تمثل تحديات عظيمة فى إدارة السيطرة على المقاومة . الاستخدام الواسع لنفس مبيد الحشائش فى المحاصيل المختلفة يحدث ضغط انتخابى متزايد على الحشائش وزيادة ظهور الحشائش المقاومة .

٦- المقاومة للعمليات الزراعية : إذا استخدمت نفس العملية الزراعية بشكل متكرر فــلا يــوجد ســبب ايكولوجي يمنع تطور المقاومة لهذه العملية الزراعية . من الأمثلة العديدة للحشائش التي أصبحت مقاومة للعمليات الزراعية وأول الحشائش الكــتان الكــاذب في محاصيل الحبوب والتي حدثت فيها انتخاب بسبب أن بذور الحشائش لها نفس حجم بذور المحصول . الحصــاد المتعدد للبرسيم في كاليفورنيا أنهك صور حشيشة ذيل الثعلب التي عاشت تحت نظام القطع المتكرر .

لمــزيد من المعلومات عن المقاومة لمبيدات الحشائش يمكن الرجوع إلى Powles and Holtum , 1994 أو زيارة الموقع HRAC Website (2000) .

الرخويات Mollusks

لا تــوجد مبيدات كثيرة تستخدم لمكافحة البزاقات والقواقع في الحقول الزراعية فيما عــدا بعــض المحاصــيل ذات القيمة العالية كما في إنتاج بذور النجيل في شمال غرب الباســفيك فــي أمريكا . لا يوجد دليل على وجود مقاومة بيوكيميائية للميتالدهيد وهو من أكثر المواد الفعالة المستخدم في طعوم مكافحة البزاقات . لقد لوحظت ظاهرة خجل الطعم في بعض مجاميع الرخويات .



شــكل (٩-٥) : أمثلة توضيحية لعدد الحشائش والحشرات المقاومة للأقسام المختلفة من المبيدات العشبية والحشرية .

الحشرات Insect

لقـد تطورت المقاومة بشكل واضح ومؤكد لجميع أنواع المبيدات الحشرية (الجدول ٩ – ٤) . لقد أدت هذه المشكلة إلى سحب العديد من المبيدات الحشرية والأكاروسية من الاستخدام بسبب فقد الكفاءة . فيما يلي قليل من الأمثلة عن درجة وشدة مشاكل المقاومة مع الحشرات والأكاروسات .

١- الفراشة ذات الظهر الماسي آفة لمحصول اللفت على مستوى العالم . في تايلاند فإن هذه الحشرة مقاومة لأي مبيد حشري مخلق متاح . في معظم مناطق العالم وجد أن الفراشة ذات الظهر الماسي مقاومة لمبيدات الفوسفات العضوية والبيرثرويدز المخلقة ومثبطات الكيتين وغيرها .

٢- الذباب الأبيض من جنس Bemisia مقاوم للمبيدات الكلورينية العضوية والعديد من الفوسفات العضوية وبعض البيرثرويدز كما يوجد دليل على نقص الحساسية للعديد من المبيدات الحشرية الجديدة ذات التراكيب الكيميائية وطرق إحداث الفعل الجديدة . لقد سجلت عوامل مقاومة من ٣٦٠ وأكثر من ١٠٠٠ في المجاميع على مستوى العالم .

٣- في العديد من أجزاء العالم وجد أن منّ الخوخ الأخضر مقاوم للعديد من المبيدات الحشرية التي تنتمي للأقسام الرئيسية . في نهاية التسعينات من القرن الماضي ١٩٢٠ تم تقديم قسم جديد من مبيدات المنّ الفعالة وهي الكلورونيكوتينيلات Chloronicetinyls ومع هذا تم الكشف عن مستوى منخفض من المقاومة في بعض مجاميع الآفة .

٤- صانعات الأنفاق من رتبة حرشفية الأجنحة مقاومة للعديد من أنواع المبيدات الحشرية المختلفة . فترة حياة المبيد الحشري الجديد في الحقول الواقعة في ولاية فلوريدا ضد هذه الآفات كانت ٣ سنوات قبل حدوث المقاومة .

٥- فراشات رتبة Heliothini تشمل بعض الآفات الحشرية الأكثر خطورة على المحاصيل الكبرى . الأنواع المختلفة تهاجم القطن والذرة وفول الصويا والدخان والسورجم والعديد من محاصيل الخضراوات خاصة الطماطم . دودة كيزان الذرة Helicoverpa zea طورت مقاومة للعديد من المبيدات الحشرية ولكنها تهاجم المحاصيل مثل فول الصويا حيث ضغط المبيد الحشري قليل ومن ثم فإن المقاومة لم تنتشر بشكل عريض أو بنفس الشدة والخطورة لبعض الأنواع الأخرى . في شمال أمريكا فإن دودة براعم الدخان Heliothis virescens وفي أجزاء من أوروبا وإفريقيا وآسيا فإن ديدان لوز القطن H. armigera

تتعــرض لــرش مكثف على القطن وقد طورت مجاميع الحشرة مقاومة لجميع المبيدات الحشرية التى استخدمت ضدها بكميات كبيرة .

٦- بعض مجاميع خنفساء كلورادو للبطاطس فى شرق أمريكا مقاومة واقعيا لجميع المبيدات الحشرية التى استخدمت ضدها .

٧- دودة جذور الذرة طورت طرز حيوى جديد تكيف مع الدورة سنتان ذرة / فول الصويا التى كافحتها قبلا . هذا يعتبر مثال واضح عن حدوث المقاومة لعمليات الإدارة والسـيطرة بالإضـــافة إلى المبيدات وتم التقرير بأن المقاومة تتطور فى مجاميع الآفة استجابة لأى ضغط انتخابى .

لمــزيد مــن المعلومات عن المقاومة للمبيدات الحشرية والأكاروسية فى مفصليات الأرجــل يمـــك الــرجوع إلى Roush and Tabashnik (1990) و Georghio and Lagunes – Tajeda (1991) أو الرجوع إلى IRAC Website (2000) .

المحاصيل المحورة وراثيا Transgenic crops

الجيــنات من البكتريا التى تسكن التربة Bacillus thuringiensis لتى تشفر إنتاج اندوتوكســينات Bt تــم إدخالهـــا أو غرسها فى العديد من المحاصيل باستخدام تكنولوجيا الهندســة الوراثــية . هذه المحاصيل تعبر عن الجين أو الجينات وتنتج الاندوتوكسين مما يضـــفى على النباتات مقدرة على قتل الحشرات الحساسة لاندوتوكسين Bt المقابل . تبنى النشـــر العريض لهذه المحاصيل المحورة سوف يزيد من الضغط الانتخابى على مجاميع الحشرات الحساسة التى تتغذى عليها . بداية من منتصـف ١٩٨٠ حدث تطور فى المقاومة لبكتـــريا الباســـيلليس المرشوشـــة فـــى العديد من الأماكن مما يوضح وجود مقاومة لهذه الاندوتوكســينات فى المجاميع البرية . زراعة جزء من مساحة المحصول بأصناف تفتقر لاندوتوكسين Bt تعتبر من الاستراتيجات الموصـى بها لتقليل الضغط الانتخابى . هذا ولو أنــه يوجد تعضيد لهذه الزراعة المختلطة إلا أن مقدرة هذه الأماكن التى تأوى الأفة على تأخير أو إيقاف تطور المقاومة لم تختبر .

جدول (٩-٤) : قائمة بالميكانيكيات الأساسية فى المقاومة للمبيدات الحشرية فى مفصليات الأرجل

الميكانيكية	نظم المقاومة المشتركة	ملاحظات عامة
النفاذية	الفوسفات العضوية	مستويات منخفضة من الحماية
	البيرثرويدز	قد تؤخر ظهور الأعراض أو الصرع
	البيرثرينات	
	السيكلودايين	
	أبا مكتين	
	ددت	
	القصدير العضوى	
التمثيل		الحشرات المقاومة قد تظهر أعراض ولكنها تشفى بعد ذلك
MFO والهيدروليز	مبيدات حشرية مع نفس المجموعة الفعالة	
جلوتاثيون ترانسفيريز	تفضل مع المبيدات الفوسفورية الميثوكس فى مقابل الايزوكس الإحلالية	
GSHS – transferase DDT ase	ددت ومشتقات تراى كلوروثيات للددت	
عدم حساسية الجهاز العصبى نوع الصرع Kdr	ددت – بيرثرويدز – بيرثرينات سيكلودايين	
إنزيم أسيتايل كولين استريز المتغير Altered AchE	بعض المبيدات الفوسفورية العضوية والكاربامات نظام المقاومة المشتركة يعتمد على المشابه الإنزيمى AchE	

MFO = mixed function oxidases
GSH S-transferase = Glutathion S-transferase
AChE = acelylcholinesterases
Modified from Scott, 1990 .

الفقاريات Vertebrates

المقاومة للمبيدات في آفات الفقاريات ليست شائعة . لقد سجلت مقاومة لمبيد القوارض وارفارين فى الجرذان والفئران . المقاومة للوارفارين وهو المركب الكيميائى المانع لتجلط الدم والذى يسبب نزيف عندما يتم تناوله قد يعال من خلال تحفيز وزيادة انهيار مانع التجلط أو من خلال تغيير إنزيمات تمثيل فيتامين k مع معقد B . من الأمور المثيرة للاهتمام من الناحية النظرية حقيقة أن بعض سلالات الفئران عندها مستوى عالى من المقاومة للددت .

خجل الطعم والذى يعنى أن الحيوان المستهدف حور سلوكه لتجنب بعض الطعوم وهذا يعتبر نوع من المقاومة . فى الوقت الراهن يوجد قليل من الاهتمام حول المقاومة فى الفقاريات ولكن استكشاف المقاومة يحتمل أن يكون جدير بالاهتمام .

معاودة الظهور Resurgence

معاودة الظهور ظاهرة تحدث بعد استخدام المبيد . مجموع الآفة يتناقص فى البداية بواسطة المبيد ولكنها تشفى بعد ذلك لتحقيق كثافة مجموع عالية عما كانت موجودة قبل الاستخدام (الشكل ٩-٦) . ترجع ظاهرة معاودة الظهور إلى العديد من العمليات الايكولوجية التى تشوش بواسطة المبيد .

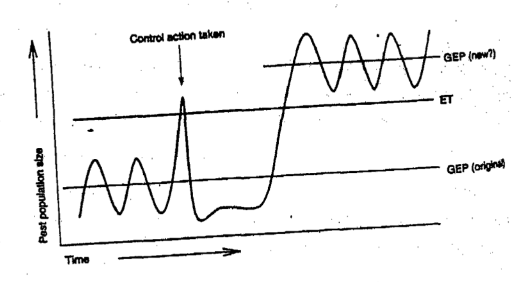
١- خفض المكافحة الحيوية : المبيد يقتل الكائنات النافعة التى تعمل على التنظيم الطبيعى لحجم مجموع الآفة . فى غياب المكافحة الحيوية الفعالة فإن مجموع الآفة الباقى يزداد لمستوى أعلى .

٢- خفض المنافسة : من الناحية النظرية فإن المبيد يكون فعال بشكل متباين ضد الكائنات المتنافسة بما يسمح للآفة الأصلية بالشفاء مع منافسة منخفضة ومن ثم تحقيق كثافة مجموع عالية . توجد أدلة قليلة عن اشتراك هذه العملية فى معاودة ظهور الآفة .

٣- التنشيط المباشر للآفة : العمليات الفسيولوجية للأفراد التى تتحمل وتستمر فى المعيشة تحفز من جعلها أكثر لياقة إيكولوجية كما يحدث فى تحفيز وضع البيض فى الحشرات . ظاهرة الهرمنة أو التنشيط والتثبيط Hormesis قد تشترك فى هذه العملية . هذا الاصطلاح أو Hormoligosis اشتقت من المراجع الخاصة بالصيدلانية فى الإنسان والتى تشير إلى الأدوية التى لها كل التأثيرات التنشيطية والتثبيطية اعتماداً على الجرعات وتوقيت المعاملة .

٤- تحسين نمو المحصول النباتى : استخدام المعاملة التى تخفض من كثافة الآفة المستهدفة ومن ثم تقود إلى تحسين نمو المحصول . التكاثر فى الآفات التى

استمرت فى المعيشة ينشط بشكل فعال بواسطة زيادة نوعية وكمية النسيج العائل وفى النهاية يخفض من التنافس فيما بين الأفات .



شكل (٩-٦) : الشفاء النظرى لمجموع الآفة والتى يطلق عليها معاودة الظهور بعد استخدام المبيد الذى يقتل الكائنات النافعة التى حافظت فى السابق على تعداد الآفة تحت السيطرة الجزئية .

خفض المكافحة الحيوية يحتمل أن يكون من أكثر الأسباب أهمية فى معاودة ظهور الآفة . ولو أن معاودة ظهور الأفة فى هذا المقام مرتبط باستخدام المبيد لا يوجد سبب ايكولوجى أصيل يفسر لماذا لا تحدث هذه الظاهرة مع تكتيكات السيطرة على الآفة الأخرى .

بوجه عام معاودة الظهور تحدث فقط مع الأفات التى يكون تطور مجموعها محدوداً ومحدداً بواسطة المنافسة أو المكافحة الحيوية الفعالة بواسطة الكائنات من نفس النوع . إمكانية التنشيط المباشر نظرية كما أن دور الهرمنة فى معاودة ظهور الآفة غير واضح .

معـــاودة الظهور محدد خطير لإدارة السيطرة على بعض أفات مفصليات الأرجل .
كمـــثال مفصليات الأرجل مثل العنكبوت الأحمر وبرقات حرشفية الأجنحة الأخرى زادت هذه الظاهرة مع استخدام المبيدات التى تقتل الكائنات النافعة التى تكافح الأفة طبيعيا .

المبـــيدات النيماتودية تستخدم بوجه عام كمعاملات ما قبل الزراعة . بعد المعاملة قد يلاحظ زيادة مجاميع النيماتودا لكثافات أكبر من تلك الموجودة فى المساحات غير المعاملة . معـــاودة ظهور النيماتودا يحتمل أن ترجع إلى ظاهرة تحسين النمو النباتى التى وصفت قبلا .

لـــم نـــناقش معاودة الظهور مع إدارة السيطرة على الحشائش لأن المكافحة الحيوية للحشائش بواسطة النباتات الأخرى نادرة وهذا يعنى أن المسبب الرئيسى لمعاودة الظهور معطـــل . لا يـــوجد دلـــيل أن الميكانيكيات الأخرى تعمل على الحشائش . السيطرة على الحشـــائش بواســـطة الحيوانات آكلة النباتات موثقة فى الدراسات المرجعية عن المكافحة الحـــيوية للحشائش . قتل أو استبعاد الحيوانات آكلة النباتات سوف تؤدى إلى زيادة كثافة مجموع الحشائش كما حدث عند إدخال Myxomatosis فى استراليا لمكافحة الأرانب .

الإحلال Replacement

الإحـــلال اصـــطلاح مستخدم فى إدارة السيطرة على آفات مفصليات الأرجل ولكنه ينطـــبق عملـــيا على جميع مراتب الآفات وهو على غرار ظاهرة معاودة الظهور يحدث اســـتجابة لاســـتخدام المبيد . فى بعض الأحيان يستخدم الحشريون اصطلاح Upsure أو يعنى الزيادة أو الارتفاع المفاجىء .

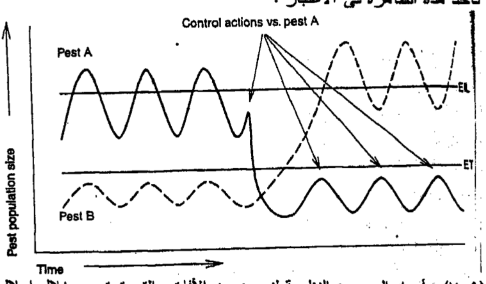
كمـــا فى الشكل (٩-٧) فإن مجموع الآفة المستهدفة (A) ينخفض ولكن مجموع الآفـــة الصغرى (B) يزداد لاستغلال المصادر التى لم تستخدم بواسطة الآفة . هذا يؤدى إلـــى أن تصبح الآفة الصغرى (B) آفة كبرى . مجموع الآفة (B) لم يزداد قبل استخدام المبـــيد لأنه انخفض بسبب المنافسة من الآفة (A) والأعداء الطبيعية (فى حالة مفصليات الأرجـــل والإحـــلال) . مـــع استبعاد المنافس القوى المفضل وهى الآفة (A) ومدى من الأعـــداء الطبيعـــية فإن العوامل التى تحدد وتحد من نمو مجموع الآفة (B) تتغير وتسمح بـــزيادتها إلى كثافة عالية غير تقليدية . الإحلال مشكلة خطيرة لأن انطلاق النوع الصغير غير المستهدف قد يسبب فقد محصولى أكثر عن النوع الأصلى المستهدف من الآفة . مع جميع ما يتعلق بظاهرة " الحركة الارتجاعية السريعة Back Lash " فإن الإحلال قد يمثل المشـــكلة الأكثر خطورة من جراء استخدام المبيد ولكن يجب ملاحظة أنه قد يحدث كذلك استجابة للتكتيكات الأخرى فى إدارة السيطرة على الآفات أو تغيير العمليات الزراعية .

المرضات النباتية Pathogens

فـــى الـــوقت الراهن لا يوجد دليل ملموس عن حدوث ظاهرة الإحلال فى المسببات المرضية النباتية ولكن لا يوجد سبب ظاهرة الإحلال فى المسببات المرضية النباتية ولكن لا يوجد سبب نظرى يدعو للتفكير فى عدم حدوثها .

الحشائش

الدراســـات المرجعية فى علم الحشائش متخمة بالأمثلة عن الحشائش الصغرى التى أصـــبحت حشائش كبرى بسبب استخدام مبيدات الحشائش . مبيدات الحشائش تتميز بصفة الاختـــيارية وتلك التى لا تقتل المحصول فى العادة لا تكافح الأنواع المحصولية المرتبطة بـــه عـــن قرب . بالإضافة إلى ذلك فإن الأنواع غير المرتبطة قد تهرب من المكافحة من خـــلال المناورة العشوائية Random quirks التى تحكم الاختيارية . من الأمثلة التقليدية للإحلال فى الحشائش هو التغير من الحشائش الحولية المختلطة وفى الأساس ذات الفلقتين فى محاصيل الحبوب إلى الحشائش النجيلية . هذا التغير يحدث أو حدث بعد إدخال مبيدات حشـــائش الفينوكسى التى تقتل ثنائية الفلقتين ولا تؤثر على النجيليات . الحشائش النجيلية تداوم المعيشة فى غياب المنافسة من ذوات الفلقتين . فى مثال آخر فإن الاستخدام الواسع لمبـــيدات الحشـــائش مـــن مجمـــوعة الدانيتروانيلين فى القطن أدت إلى تحول فى أنواع الحشائش لتلك التى لا تكافح بهذه المبيدات مثل أنواع عنب الثعلب . هذا النوع القريب من الطمـــاطم أصبح مشكلة فى عمليات تجهيز الطماطم بعد تطوير مبيدات حشائش اختيارية تقتل معظم الحشائش ولا تضر بالمحصول . برامج IPM لإدارة السيطرة على الحشائش يجب أن تأخذ هذه الظاهرة فى الاعتبار .



شـــكل (٩-٧) : أعداد المجموع النظرية لنوعين من الأفات والتى تستجيب خلال إحلال الافة . الأفـــة الأصلية (A) كوفحت بواسطة تكتيكات إدارة السيطرة التى لا تكافح الأفة (B) والتـــى أصبحت قادرة على الزيادة لمستوى ضار وإحلال الأفة (A) وخلق مشكلة .

النيماتودا Nematodes

الإحلال كنتيجة مباشرة لاستخدام المبيدات النيماتودية غير مستحب لأن المبيدات النيماتودية لها قليل من التخصصية . هذا ولو أنه فى الإمكان أن التغيرات فى العمليات الزراعية واستخدام المبيدات النيماتودية قد يغير من الأهمية االعشبية للنيماتودا على مر الزمن . من أحد الأمثلة الهامة النيماتودا المتطفلة على النباتات في الأناناس فى هاواى . لقد أصبح إنتاج الأناناس من الصناعات الهامة فى هاواى منذ نهاية ١٨٠٠ وبداية ١٩٠٠ كما أصبحت النيماتودا المتطفلة على النباتات ذات أهمية خاصة نيماتودا تعقد الجذور . مع منتصف ١٩٥٠ حلت النيماتودا الكلوية محل نيماتودا تعقد الجذور حيث أصبحت النيماتودا المسببة للفقد المحصولى . تجدر ملاحظة أن المبيدات النيماتودية الفعالة اكتشفت فى ١٩٤٠ فى هاواى وبمجرد اكتشافها زاد استخدام المبيدات النيماتودية فى مزارع الأناناس مع مرور الوقت . خلال نفس الفترة أصبحت حموضة التربة مشكلة حيث أصبحت معظم الحقول ذات حموضة أقل من ٣,٨ . زيادة أهمية النيماتودا الكلوية خلال ١٩٥٠ ساهمت فى جزء منها فى زيادة حموضة التربة .

مفصليات الأرجل Arthropods

العديد من حوادث الإصابات الفورانية لمفصليات الأرجل Outbreaks حدثت نتيجة للإحلال . ربما يكون من أفضل الأمثلة المسجلة الارتفاع المفاجىء فى مجموع الآفة الثانوية من مرتبة Heliothine (دودة براعم الدخان ودودة لوز القطن) فى حقول القطن . منذ غزو سوسة اللوز فى وادى ريوجراند فى تكساس أصبحت حقول القطن تخضع لبرنامج رش ثابت بالمبيدات بداية بزرنيخ الكالسيوم وانتهت بالمبيدات الحشرية العضوية المخلقة . مع بداية ١٩٦٠ أصبحت سوسة اللوز مقاومة للمبيدات الحشرية العضوية الكلورينية وتحول المزارعون لاستخدام المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية والكاربامات . فى هذا الوقت ولو أن الحشرتان اعتبرا من الآفات الثانوية الصغرى إلا أنهما بدأ فى الظهور بأعداد كبيرة وسببا فقد اقتصادى خطير . لقد أصبح الموقف فى مصاف الكارثة عندما أصبحت دودة براعم الدخان مقاومة لجميع أقسام المبيدات الحشرية المتاحة . يقوم المزارعون بالرش أكثر من ٢٠ مرة خلال موسم النمو الواحد ومازالوا يعانون من الفقد الشديد فى الإنتاجية المحصولية بسبب دودة برعم الدخان . لقد بدأ الوضع يتحسن عند إدخال برامج IPM فى ١٩٧٠ لمكافحة سوسة اللوز . لقد انخفض ضغط المبيد وأصبحت ديدان اللوز هدف شفاء المجموع بسب الأعداء الطبيعية .

تحذير حول الظواهر الثلاثة : المقاومة – معاودة الظهور – الإحلال 3 Rs

مفتاح إدارة السيطرة على هذه الظواهر الثلاثة Rs 3 تتمثل فى غرس أو إدخال استراتيجيات التلطيف أو التخفيف Mitigating قبل أن تصبح المقاومة ومعاودة الظهور

أو الإحلال مشكلة . القائمون على إدارة السيطرة على الآفات يبدو أنهم يواجهون صعوبة بالغة مع هذا المفهوم بالرغم من القبول العام الذى على مدير البرنامج إتباع عمليات IPM ولا يعتمد على طريقة مكافحة واحدة (تدوير عوامل الوفاة) . إذا فشلت جميع وسائل التلطيف فإن المبيد سينتهى . أظهرت الدراسات التاريخية أن الموازرة ذات المدى الطويل لمصادر إدارة السيطرة على الآفات تبدد وتشتت لتحقيق مكاسب على المدى القصير . هذه المشكلة مازالت موجودة على مستوى الفلاح ومرشد مكافحة الآفات وصناع المبيدات وحتى على مستوى مسئولى التشريع فى الحكومات المعنية . الطرق الجديدة لهندسة النباتات المقاومة للآفات أدت إلى حدوث فجوة مجمعة فى نفس هذه المجاميع بالنظر للحاجة لاستراتيجيات التلطيف واقترابات IPM لإدارة السيطرة على الآفات . هذا التوجه لا يمكن أن يستمر أو ستمر إدارة السيطرة على الآفات بأوقات صعبة فى التعامل مع الثلاثة تحديات 3 Rs التى لا ترحم . إذا لم يتم الإلمام والتعامل ومعرفة كنه وأهمية 3 Rs وإذا لم يكن معروفا ما يمكن تنفيذه فإن مسئولى الآفات وإدارة التعامل والسيطرة معها سيبحثون عن الاختيارات فى وسائل مكافحة الآفات .

إدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات من خلال استراتيجية مكافحة الآفات فى مصر

لقد قامت لجنة مبيدات الآفات الزراعية فى مصر بإعداد مجموعة من الإصدارات التى تهتم بتطوير منظومة مكافحة الآفات فى مصر على ضوء المتغيرات التى تصدر عن الهيئات والمنظمات الدولية ذات الصلة مع المراجعة الدورية لكل ما يصدر فى هذا المجال . تخدم إصدارات اللجنة بالدرجة الأولى رجال الإرشاد الزراعى والباحثين فى كافة مواقع البحث العلمى الزراعى وجمهور الزراع والعاملين فى صناعة المبيدات وأجهزة الرقابة والتشريع . قام بإعداد هذه الإصدارات نخبة من الأساتذة الكبار المحترمين ذوى الخبرات الواسعة فى هذا المجال . من حقهم علينا أن نتقدم جميعاً لهم بخالص الشكر والعرفان بالجميل لما بذلوه من جهد صادق لم يريدوا منه سوى وجه الخالق العظيم فى تفانى لخدمة مصرنا الحبيبة والزراعة المصرية . لقد كانت هذه اللجنة امتدادا شرعياً لما سبقها من لجان ويؤسفنى ما يثار حولهم من كلام ولغط زائف غير حقيقى . لا يعنى فى هذا المقام إلا أن أدعو لهم جميعاً بالصحة والعافية مع دعاء إلى الله سبحانه وتعالى أن يجزيهم خير الجزاء ويمتعهم بموفور الصحة والعافية وهم بدون ذكر الألقاب لأنهم أكبر منها بكثير.

أ.د. محمد عبد الحميد خليفة	أ.د. جمال أبو المكارم رزق
أ.د. منير داوود عبد الله	أ.د. نبيل أحمد منصور
أ.د. محمد إبراهيم عبد المجيد	أ.د. سعيد أحمد عمارة

الفصل الثالث بعنوان " إدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات " فى إصدار استراتيجية مكافحة الآفات فى مصر " الصادر عام ٢٠٠٦ والصادر عن لجنة مبيدات الآفات

الــزراعية – وزارة الــزراعة واستصـــلاح الأراضى – جمهورية مصر العربية تناول الموضوع بشكل علمى ممتاز جعلنى أتخذ قرار وضع ما هو مكتوب فى هذا الإصدار كما هو بين يدى القارىء الكريم .

يحكــم تطــور المقاومة عديد من العوامل التى تؤثر على مستوى الضغط الانتخابى وهى عوامل حيوية وسلوكية وعوامل تختص بوسائل التطبيق . وقد حدث تطور هائل منذ عــام ١٩١٤ فـــى دراســـة النظم الوراثية والفسيولوجية والبيوكيميائية المرتبطة بظاهرة المقاومـــة ومـــا زال الـــتقدم محــدوداً فـــى كيفية تجنب تطور ظاهرة المقاومة ، ولو أن الاكتشـــافات الحديـــثة للمبيدات الجديدة وارتفاع تقنيات الإدارة المتكاملة للآفات قد حققت بعــض النـــتائج المرضية فى هذا الاتجاه . وتصل كفاءة اكتشاف مبيد كيميائى جديد الأن أكثـــر من ١٢٠ مليون دولار أمريكى كما أن المدة الزمنية لاحتمال ظهور صفة المقاومة لفعل مبيد ما تتراوح ما بين ١٠ – ٢٥ عاما .

مــن الضـــرورى عـــند تصميم استراتيجيات مكافحة الآفات مواكبتها لإدارة مقاومة الأفـــات لفعل المبيدات وذلك من خلال زيادة كفاءة وفاعلية المبيد حتى يمكن تقليل التلوث البيئـــى قـــدر الإمكـــان وهـــذه الاستراتيجيات تعتمد بالدرجة الأولى على تقنيات الإدارة المـــتكاملة للآفات الزراعية مع التداخل بالمبيد الكيميائى من خلال النظرة الواعية لإدارة مقاومـــة الأفـــات لفعل المبيدات وذلك عند الضرورة القصوى وعندما تفشل الوسائل غير الكيميائية فى تحقيق مكافحة فعالة وناجحة .

إدارة المقاومة

اعتبارات عامة

تعــرف إدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات بأنها التدخل لخفض أو منع تطور صفة المقاومة وهناك ثلاثة اتجاهات رئيسية لإدارة المقاومة وهى :

١- تجنب المقاومة قدر الإمكان .

٢- تأخير المقاومة لأطول فترة ممكنة .

٣- محاولة التدخل لتحويل صفة المقاومة إلى الحساسية .

وهـــناك بعـــض العلمـــاء يفضـــلون استخدام اصطلاح تخفيف أو تلطيف أو ارتخاء المقاومـــة Resistance mitigation للتعبير عن إدارة المقاومة . ومن الجدير بالذكر أن إدارة المقاومـــة تعتبـــر عملـــية فـــى غايـــة الصعوبة خاصة مع المحاصيل عالية القيمة الاقتصـــادية مثل محاصيل الفاكهة والتى تتطلب قدراً عاليا من الجودة إضافة إلى قلة عدد المبيدات الكيميائية المسجلة ضد الآفات التى تهاجمها .

علـــى الـــرغم من وجود العديد من التكتيكات المقترحة لإدارة المقاومة إلا أن القليل مـــنها هـــو الـــذى يستخدم للتصدى لهذا الخطر . وحتى يمكن إدارة مقاومة الآفات لفعل

المبـيدات يجب السيطرة على العوامل التى تسبب المقاومة وتشمل : العوامل الوراثية – الاقتدار التناسلى – القدرة السلوكية – القدرة على تحمل الظروف البيئية – المبيد الكيميائى وطـرق التطبيق . وتهدف إدارة المقاومة العمل على حفظ مستوى الحساسية فى العشيرة من خلال خفض تكرارات جينات المقاومة والعمل على نقص درجة سيادة صفة المقاومة وتقليـل درجـة ثـبات مقاومة الأنواع الوراثية . ومن أهم التكتيكات التى يتم التدخل بها لتحقيق هذا الغرض ما يلى :

أولاً : الإدارة المتكاملة للآفات (سبق الإشارة إليها) .

ثانياً : الاستراتيجيات الكيميائية .

١- الاستراتيجية الكيميائية لإدارة المقاومة

تـتم إدارة مقاومـة الآفات لفعل المبيدات بتطبيق الاستراتيجيات الكيميائية وذلك من خلال ثلاثة محاول (جدول ٩-٥) وهى :

- الإدارة بالاعتدال .
- الإدارة بالتشبع .
- الإدارة بالهجوم المتعدد .

جدول (٩-٥) : الاستراتيجيات الكيميائية لإدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات

النظام	الوسائل
الإدارة بالاعتدال	١- تطبيق جرعات منخفضة مع ترك جزء من الأفراد التى تحمل جينات حساسة . ٢- خفض عدد مرات المعاملة . ٣- استخدام مركبات كيميائية لها ثبات بيئى قصير . ٤- تجنب المستحضرات ذات الانفراد البطىء . ٥- المعاملة المحلية للبقع الساخنة . ٦- توجيه الانتخاب إلى الحشرات الكاملة . ٧- ترك مجموعة من الأجيال دون معاملة . ٨- ترك مساحات كملاجىء . ٩- زيادة مستوى الحد الحرج للإصابة .
الإدارة بالتشبع	١- تحـويل الجـين المقـاوم إلى صفة متنحية من خلال استخدام جرعات عالية . ٢- إبطال مفعول نظام فقد السمية باستخدام المنشطات .
الإدارة بالهجـوم المتعدد	١- استخدام مخاليط المبيدات . ٢- تطبيق المبيدات فى دورات .

اصطلاح إدارة مقاومة الأفات لفعل المبيدات بالاعتدال أو التشبع يعبر عن الاستخدام المكـــون لجرعات منخفضة أو عالية مثل معاملة المبيد لتعداد حشرى يحتوى على نقص واضح فى الجينات الحساسة أو تعداد لا يحتوى على أى جينات حساسة .

تطبيق المبيدات دائماً بجرعات مميتة للأفراد الحساسة ولكنها تستبقى الأفراد المقاومة المحـــتوية علـــى صفة التماثل (RR) أو عدم التماثل فى المقاومة (SR) وعليه نجد أن استمرار الضغط الانتخابى يؤدى إلى تبديل الجينوتايب (توليفة الجينات المصاحبة للكائن الحى) جهة المقاومة . ومن الجدير بالذكر أنه لا يتم قتل كل الأفراد الحساسة بمعدل كافى فى العشيرة ، مما يؤخر ظهور المقاومة وبنفس الكيفية نجد أن عدم التغطية الكاملة تسمح للأفراد الحساسة بالحياة فى المناطق غير المعاملة (الأكمنة أو الملاجىء) بالإضافة إلى ذلـــك فإن بقاء حد حرج من الكثافة العددية للمعاملة بالمبيدات يؤدى إلى تقليل عدد مرات المعاملـــة بالتالى خفض الضغط الانتخابى . وقد تبدو وسائل الإدارة بالاعتدال غير عملية ولكن لو تذكرنا مدى ما يمكن أن تحدثه المقاومة فسوف نعيد التفكير مرة ثانية فى إمكانية هذه الوسائل التى تحتاج إلى التكامل مع طرق أخرى فعالة وغير كيميائية .

١-٢- الإدارة بالتشبع

بيـــنما لا تؤثـــر الإدارة بالاعتدال على الوسائل البيولوجية إلا أن مدى انعكاس هذا الأسلوب على إنتاجية المحصول غير معروف كما أن بقاء الحشرات الناقلة للأمراض فى مســـتوى كثافة منخفض أمر مشكوك فيه ، لذا ظهرت وسيلة الإدارة بالتشبع وهى لا تعنى تشـــبع البيئة بالمبيدات بل تعنى تشبع النظم المسئولة عن المقاومة داخل الحشرة بجرعات عالية من المبيد بحيث يبطل مفعولها . وتشمل الإدارة بالتشبع الاستخدام المكثف والمتتالى للمبيدات بحيث لا تترك هذه المعاملات أفراد حية . واستخدام المعدلات العالية من مبيدات الأفـــات للقضاء على الأفراد المقاومة هى أقل وسائل إدارة المبيدات جاذبية وتستخدم عادة كـــورقة أخيـــرة فـــى عملية الإدارة حينما لا تتوفر أى بدائل أخرى مؤثرة . وتكون هذه الاســـتراتيجية أكثر فعالية وكفاءة حينما يكون جين المقاومة هو السائد وحينما يكون حجم العشـــيرة محـــدود وفـــى مكان منعزل أو فى بيئة يمكن التحكم فيها مثل البيوت المحمية ويتضمن هذا الاتجاه ما يلى :

١-٢-١- إبقاء جينات المقاومة فى حالة متنحية

تـــنمو وتتطور صفة المقاومة بسرعة فى حالة سيادة جين المقاومة Dominat بينما تنمو ببطء إذا كان جين المقاومة متنحى Recessive . وتهدف عملية الإدارة بالتشبع إلى الإبقاء على جين المقاومة فى حالة متنحية وذلك باستخدام جرعات كافية وعالية من المبيد بالمســـتوى القاتل للأفراد الحساسة والأفراد المقاومة غير المتماثلة . ومن المعروف أنه لا تـــوجد أفراد مقاومة تحتوى على جينوتايب متماثل فى العشائر غير المعاملة ويرجع ذلك للانخفاض المتناهى فى تكرار جين المقاومة قبل استخدام المبيد ، وعليه تعتبر هذه الوسيلة

فعالة ضد العشائر غير المنتخبة ولا ينصح باستخدامها بعد تمام الانتخاب . وقد تكون هذه الطريقة مقبولة عند استخدام جرعات عالية من مبيد يتميز بالقدرة على الانهيار السريع أو حينما يكون المبيد المستخدم قليل السمية على الثدييات مثل مشابهات هرمون الشباب أو توكسينات البكتريا . ولعل الحاجة الآن قد أصبحت ماسة لاستحداث وسائل أخرى للتطبيق يمكن من خلالها استخدام تركيزات عالية من المبيد تصل إلى الآفة المستهدفة فقط مثل استخدام المبيدات الجهازية الجاذبات أو النقل الجينى لبكتريا Bt فى النبات .

١-٢-٢- إيقاف النظام الإنزيمى الهدام بالمنشطات

عمل المنشطات على تثبيط فعل النظم الإنزيمية المتخصصة والخاصة بفقد السمية فى المبيدات ، وبالتالى فهى قادرة على خفض الميزة التخصصية لهذه الإنزيمات . ويعتمد استخدام المنشطات فى وقف المقاومة على غياب النظام الميكانيكى البديل والفعال لإظهار المقاومة في العشيرة والمستهدفة . ولعل الارتفاع النسبى لأسعار هذه المنشطات ومشاكل صور المستحضرات ومخاطر خفض مستوى الأمان على الثدييات يقلل من فرص استخدامها . وقدرة المنشطات كوسائل لكبح جماح تطور صفة المقاومة تعتمد بوضوح على غياب بديل فعال لميكانيكية المقاومة فى العشيرة المستهدفة .

١-٣- الإدارة بالهجوم المتعدد

بنى هذا النظام من الإدارة على استخدام مجموعة من الوسائل الكيميائية تهدف لتحقيق المكافحة من خلال مجموعات من الفعل المتعدد المستقل بحيث يكون الضغط الانتخابى باستخدام هذه الكيميائيات أقل من المستوى الذى يحقق تطور فى صفة المقاومة . ويندرج تحت هذا النظام ما يلى :

١-٣-١- مخاليط المبيدات الحشرية

بنى مفهوم استخدام مخاليط المبيدات كوسيلة لمنع أو خفض مستوى مقاومة الحشرة لفعل المبيدات على اختلاف ميكانيكية المقاومة لكل مجموعة من هذه المبيدات الداخلة فى مكونات المخلوط ، وبالتالى فهى توجد بمعدل تكرارى منخفض فضلاً على أنها لا توجد معاً فى أى فرد من أفراد العشيرة . وبالتالى فالأفراد التى تنجو من الموت مع أى مادة كيميائية قد تموت نتيجة تأثير المادة الأخرى . ويجب أن تكون لمكونات المخلوط نفس فترة الانهيار أو يكون لها ثبات بيئى قصير فى النظام البيئى . ولا يكون استخدام هذه المخاليط مقبولاً أو قابلاً للتطبيق إذا كانت مكونات المخلوط ذات ارتباط سلبى للسمية أى أن المقاومة لإحدى مكونات المخلوط تكون مصحوبة بالإسراع فى مستوى الحساسية تجاه المكون الآخر للمخلوط Negatively Correlated Toxicity وهناك بعض المتطلبات التى يلزم توافرها حتى يكتب للمخلوط النجاح ، حيث يقلل الفعل المقاومة ، وتسرع بالتالى من درجة نجاح المخلوط . ولهذا الفعل ميزات اقتصادية .

وقــد عرف استخدام المخاليط ضد أكثر من آفة منذ فترة طويلة ، إلا أن دراسة مدى تأثير المخاليط على تأخير المقاومة لم يتم بالقدر الكافي . ويجب أن يكون واضحا أن فكرة المخالــيط كمثــبطات أو مانعــات للمقاومة تحتاج إلى دراسات واسعة عن كيفية اختيار المــركبات ، والمستحضــرات ، وطــريقة المعاملة . وقد يكون لاستخدام المخاليط تأثيرا إيجابــيا أو ســلبيا أو عــدم التأثيــر على المقاومة وقد ظهر فى حالات قليلة أن استخدام مكــونات مخلوط مختلفة فى طريقة فعلها ، أو نظم فقدها للسمية يؤدى إلى تأخير واضح لمستوى نمو وتطور المقاومة .

١-٣-٢- دورات (تتابع) استخدام المبيدات الحشرية

تفتــرض فكرة دورة الكيميائيات كوسيلة لمنع أو خفض مستوى المقاومة أن الأفراد المقاومـــة لأى مركب كيميائى لها اقتدار حيوى منخفض عن الأفراد الحساسة ، وعليه ... ينخفض تكرارها خلال الفترات بين تطبيق هذا المركب . هناك الكثير من الدراسات التى توضح انخفاض الكفاءة الحيوية فى الكثير من مفصليات الأرجل المقاومة للمبيدات ولكنها حالــة غيــر ثابتة ، إذ قد يتحسن مستوى الكفاءة باستمرار الانتخاب من خلال ما يسمى بالــتأقلم المشــترك Coadaptation ومن الضرورى عمل توليفة خاصة بالتتابع الأمثل للمبــيدات ، وتحديد المرحلة التى يتم فيها التغيير . وكما فى حالة المخاليط ... فإن فكرة دورات المبيدات تحتاج إلى عدد من الكيميائيات لا تظهر مقاومة مشتركة لبعضها .

وعموما يمكن تلخيص خصائص استراتيجيات التدخل باكيميائيات لإدارة المقاومة فى الجدول (٩-٦) .

جدول (٩-٦): خصائص استراتيجيات التدخل بالكيميائيات لادارة المقاومة

الإدارة بالاعتدال	الإدارة بالتشبع	الإدارة بالهجوم المتعدد
معدلات منخفضة من المبيد	معدلات عالية من المبيد	
تقليل عدد مرات التطبيق	تكرار مرات التطبيق	
المبيد له أثر باق قصير	المبيد له أثر باق قصير	تتابع المعاملات
التطبيق بعد طور التكاثر	التطبيق قبل طور التكاثر	استخدام المخاليط
الحفاظ على الأكمنة	التخلص من الأكمنة	التبادل مع طرق غير كيميائية

٢- النقل الجينى لبكتريا Bt فى النبات

بكتريا الباسيللس ثورينجينسيس ظهرت على مستوى تجارى لأول مرة فى فرنسا عام ١٩٣٨ كمــا دخلــت علــى مستوى الاستخدام التجارى بالولايات المتحدة الأمريكية عام

١٩٥٠ . ولعـدة سـنوات فـإن بكتـريا Bt استخدمت بمعاملات متكررة خلال بداية استخدامها .

في عام ١٩٨٠ تزايد الاهتمام باستخدام Bt بسرعة على نطاق تجارى كما أصبحت بعـض المركبات العضوية المصنعة غير فعالة ضد الحشرات نظراً لمقاومة فعلها أو لعدم مناسـبتها للقـيود البيئية وكذا مع تنامى ميدان الهندسة الوراثية . فى عام ١٩٨٧ ظهرت التقارير الأولى لزرع جينات من الدلتا أندوتوكسين لبكتريا Bt في النبات . وكانت بدايات هـذه العملية مع توكسينات Bt التى تم نقلها إلى نباتات الدخان والطماطم . وقد سجل أول نبات مهندس وراثياً ببكتريا Bt لمحصول الذرة بالولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٩٥ . وتضـم الآن المحاصـيل المهندسـة وراثيا ببكتريا Bt كل من الذرة والقطن والبطاطس والأرز . وهندسة النباتات باستخدام بكتريا Bt (الدلتا اندوتوكسين) ساعد فى حماية هذه النـباتات مـن الآفات التى تهاجم أجزاء معينة من النبات لا يمكن حمايتها جيداً باستخدام المبـيدات الحشرية التقليدية . والمثال الأول لهذه الحماية هو ثاقبة الذرة الأوروبية ، حيث تـثقب يـرقات دودة الـذرة الأوروبية سيقان الذرة وتدمر تركيبها ومحتواها . وباستخدام التوكسـين المهندس فى النبات تتعرض اليرقات له ويصبح من السهل مكافحتها . ونظراً لهذه المنافع أصبحت Bt لها دور هام فى الزراعة . فى عام ١٩٩٧ أمكن تغطية نقل Bt لنـباتات القطـن والذرة والبطاطس لمساحة تصل إلى حوالى ١٠ مليون آكر فى الولايات المـتحدة الأمـريكية وحدها . وقد أمكن تسويق هذه المحاصيل على نطاق واسع فى كندا واليابان والمكسيك والأرجنتين واستراليا إلا أن استخدام بكتريا Bt رشاً على النبات مازال هو الاتجاه السائد .

٢-١- لماذا يعتبر النقل الجينى لبكتريا Bt فى النبات من الأمور الهامة ؟

كمـا تـم الإشارة إليه سابقاً فإن مقاومة الآفات الحشرية لفعل المبيدات أصبحت من المشـاكل الرئيسية ليس فقط فى قطاع الزراعة بل أيضاً فى قطاع الصحة . ولعل تطور مقاومـة الحشـرات لتوكسينات بكتريا Bt من الأمور غير السارة . توكسينات Bt تعتبر أكثر تخصصاً للآفة كما أنها أكثر أماناً على البيئة من المبيدات التقليدية وبالتالى فهى أكثر فعالية ضد الآفات الحشرية الخطيرة . لهذه الأسباب فإن المستحضرات التجارية على Bt رشـاً تعتبر أحد العناصر الهامة فى المكافحة الحيوية . وإذا فقدت هذه المنتجات فاعليتها لمقاومـة الآفات الحشرية لفعلها سوف يفقد المزارعين خاصة مزارعى الزراعة العضوية مصدراً هاماً من الوسائل المتاحة لديهم للتدخل ضد الآفات الحشرية .

٢-٢- المشاكل المرتبطة بالمحاصيل المهندسة وراثياً ببكتريا Bt

هـناك العديد من المنافع يمكن الإشارة إليها مع استخدام النقل الوراثى للـ Bt على المحاصيل منها خفض العمالة نتيجة عدم الحاجة إلى تكرار المعاملات بالمبيدات الحشرية

خلال الموسم الواحد مع انخفاض مدى تأثير مبيد Bt بالعوامل المناخية إضافة إلى إمكانية وصـــول الــ Bt داخل النبات إلى الأماكن التى لا يصل إليها من خلال عمليات الرش أى تحقيق التغطية الكاملة للنبات مع إنتاج التوكسين طوال الموسم ، والسلبية الوحيدة فى هذه التقنية هى احتمال تطور صفة المقاومة .

. أتضـــح مـــن خـــلال استمرارية تطور المتطلبات الخاصة بالأكمنة صعوبة تعويض الضـــرر الـــذى يمكن أن يحدث في كفاءة التوكسين نتيجة استمرار تعرض الأفات والبيئة المحـيطة للتوكسين . إضافة إلى ذلك هناك نقطة هامة لا يمكن أن يتقبلها المزارعين عند انخفاض المحصول من مناطق الأكمنة أو الملاجىء . ولا يمكن التدخل بالمبيدات الحشرية لمنع الفقد فى المحصول فى مناطق الأكمنة حيث أن هذا التدخل سوف يقلل التعداد المتاح مـــن الأفـــراد الحساسة للـــ Bt والتى تتزاوج مع الأفراد وكذا تقليل تعرض كل الأفراد للتوكسين حتى يمكن خفض الضغط الانتخابى إن أمكن .

لا يمكن القطع بأن عملية النقل الوراثى للـــ Bt للمحاصيل المراد حمايتها تعتبر حلا حاســماً لمشـــكلة مقاومـــة الأفـــات لفعل Bt . هناك بعض المقترحات تعتمد على وجود توكســينات عـــند الضـــرورة ، مقتـــرح يتضمن زيادة مستـــوى النقل الوراثى للـــ Bt Further engineering والآخـــر يعـــتمد على نقص مستـــوى النقل الوراثى للـــ Bt Less engineering .

أحـــد الحلـــول المطـــروحة هـــو استخدام ما يطلق عليه التخصص الزمنى Time specific expression ومـــن المهم فى التخصص الزمنى ظهور التوكسين فى الأنسجة المضارة ، كما أن النباتات غير المضارة لا تنتج التوكسين أى يتم التعرض للتوكسين عند الضـــرورة . الحل الأخر هو استخدام Bt فقط رشاً على المجموع الخضرى . عموماً فإن المنافع الناتجة عن النقل الوراثى للـــ Bt للمحاصيل غير كافية بدرجة معنوية لتكون سبباً لتعـــرض النباتات الفائق للتوكسين . وتظهر بكتريا Bt فعالية جيدة عندما تعامل رشاً على المجمـــوع الخضـــرى بالمعدل المناسب ، وحيث أنها متخصصة فإنه ليس من الضرورى المعاملة بـــ Bt دائماً . وهناك رأى يشير إلى أنه من المناسب والمفضل عدم المعاملة بـــ Bt وهـــذا الرأى يتناقض مع ما سبق ذكره من انخفاض العمالة بشكل واضح مع استخدام تقنـــية النقل الوراثى للـــــ Bt للمحاصيل . ويقوم المزارعون بمعاملة التوكسين فقط عند حدوث أضرار اقتصادية كبيرة نتيجة ظهور موجات وبائية من الأفات المستهدفة وذلك فى المـــناطق التـــى تحـــدث فيها هذه الموجات الوبائية فقط ، وقد استخدم المزارعون الذين يقومـــون بالـــزراعـــة العضـــوية أو الذين لديهم حيازات صغيرة هذه التقنية بنجاح لعدة سنوات .

٢-٣- المستقبل

يجـب أن يركـز البحث المستقبلى على الثغرات فى المعلومات المتاحة خاصة فيما يـتعلق سـلوك الأفة الحشرية وخصائص المقاومة فى الحشرات والتى لا تبدو كافية حتى الأن وسوف يساعد معرفة ذلك إلى إنجاز أفضل لبرامج إدارة المقاومة . ويجب أن تولى أهمية كبيرة لزيادة إدراك المزارعين بتفاصيل برامج إدارة المقاومة وسبل تحسين الوضع القائم .

من الضرورى استمرار البحث للتعبير بشكل أفضل عن التخصص الزمنى فى توليفة مـع الأبحـاث الخاصة بسلوك الحشرات وبرامج إدارة المقاومة وسوف تساعد مثل هذه الدراسـات فـى خفض مستوى المقاومة . نظراً لعدم تطور الطرق الخاصة باستخدام Bt عـندما يحدث الضرر بالأنسجة فإنه من الضرورى توجيه مزيد من الدراسات البحثية فى هذا الاتجاه .

يسـاعد فهـم بكتـريا Bt فى إيجاد أنواع أخرى من البكتريا يمكن استخدامها لنفس الغـرض حيث أنه من المتوقع وجود أنواع أخرى من بكتريا التربة أكثر موائمة وأفضلية من Bt كمبيدات حشرية . وعموما فإن بكتريا Bt تعتبر مبيد نموذجى والحفاظ عليها أمر هام للغاية وفى المقابل فإن فقدها يندرج تحت منتهى سوء الحظ .

٣- تكامل سياسات إدارة المقاومة

هـناك برامج فعالة لإدارة المقاومة وجميعها تعتمد على الرصد والاستكشاف وتقويم مخاطـر المقاومة والتشريعات وإدارة استخدام المبيدات والتعليم والتسويق والبحث . ولا يجب أن يغيب عن الذهن ثلاثة توجيهات رئيسية وهى :

١- دعم نظام متكامل للبحث والاستكشاف والتعليم بين الصناعة والحكومة .

٢- إنشاء قاعدة بيانات أساسية ترتبط بظاهرة المقاومة .

٣- تطويـر نظـم تشـريعية تعتمد على الاتزان بين التكلفة / المنفعة فى استخدام المبيدات .

الأدوار والسياسات الخاصة بإدارة المقاومة من خلال مصانع الكيميائيات الزراعية

مـن المفتـرض أن مصـانع الكيميائيات الزراعية على علم كامل بتداعيات عملية مقاومـة الأفـات لفعـل الكيميائيات ومن الضرورى أن ترتب أوضاعها من خلال اتخاذ خطوات لإدارة مقاومة الكيميائيات التى تقوم بتسويقها ولعل استمرار كفاءة منتجاتها تمثل نقطـة فـى غايـة الحـرج حيث نحتاج إلى مزيد من الأبحاث والتقصى وتطور وسائل وتطبـيقات إدارة تقـوية دور الصناعة فى تحقيق نجاحات إدارة المقاومة على المستوى العالمى .

١ - الإجراءات الصناعية

الشـــركات التـــى لهـــا باع طويل فى مجال وقاية النباتات تعطى الآن اهتماماً كبيراً لتغطـــية إدارة المقاومة سواء من خلالها أو بالتعاون مع الجهات البحثية والحكومية وذلك لدراســـة ظاهرة المقاومة وتطورها والوسائل الكفيلة بالسيطرة عليها وإدارتها . وهناك من الأراء المطروحة الآن لفرض ضرائب لدعم التشريعات أو لأبحاث السيطرة على المقاومة ويلـــزم علـــى الصـــناعة دعـــم البحوث والاستكشاف والتقصى وأنشطة التعليم منفردة أو بالتعاون مع الهيئات المعنية .

٢ - التوجـــيهات الاقتصـــادية من خلال الجهات الحكومية والقطاع الخاص للحفاظ على حساسية الآفات لفعل المبيد

نظـــراً للحـــركة الدائمة للأفات فإنه من الصعوبة السيطرة على مقاومة الآفات لفعل المبيدات من خلال المزارعين أنفسهم . ولعل الاستثمارات التى توجهها الشركات المنتجة للمبيدات تهدف بالدرجة الأولى إلى إطالة فترة فعالية مبيدات الآفات ويخضع ذلك لمستوى المنافســـة ولمدى الاكتشافات الحديثة للمبيدات ، ولعل هناك إيضاح غير كاف عن أسعار المبيدات وبناء على حركة السوق ووضع الآفات فإن هناك مجاميع مختلفة يمكن أن يتفادى بشكل أكبر تطور هذه المقاومة .

إدارة المقاومة : الاستثمارات والصعوبات

مـــن أهـــم التكاليف الاقتصادية لإدارة المقاومة على المستوى الحكومى هى المنافع الاجتماعـــية مقابل التكاليف . إذا كانت التكاليف الخاصة بإدارة المقاومة أكثر من المنافع الناتجة فإن هذا سوف يقلل بلا شك المنافع الاجتماعية مقابل كم المنافع التى يحصل عليها المنـــتج . إذا قلـــت منتجات المبيدات مع الزمن فإن إمكانية الحصول على مبيد جديد مع تطـــور ظاهرة المقاومة تصبح أقل قيمة . وبديلاً عن ذلك إذا أضافت الاكتشافات الجديدة مـــركبات بســـرعة كافـــية فإن المزارعين سوف لا يكون لديهم الوقت أو الإمكانيات التى يوجهونها لإبطاء تطور صفة المقاومة . وعموماً فإن اكتشافات المبيدات توجه الآن ناحية المـــركبات الـــبديلة للمبيدات التى تظهر صفة المقاومة حيث تصبح هذه المركبات الجديدة أكثـــر قـــيمة فى حالة استخدامها ضد الآفات التى أظهرت المركبات القديمة مقاومة لفعلها خـــلال الـــ ٤٠ عاما الماضية . مع بعض الاستثناءات القليلة فإن أسعار المبيدات الجديدة تكون معقولة عندما تحل محل مركبات قديمة أظهرت الآفات مقاومة لفعلها . وعليه لماذا يتوقع المزارعون بأن مصانع المبيدات سوف تفشل فى اكتشاف مبيد بديل جديد اقتصادى فـــى المستقبل ؟ إذا لم يتوقع إتاحة المبيدات الجديدة فى المستقبل فإنه من المتصور حدوث ارتفـــاع نسبى لأسعار المبيدات ليعكس زيادة الندرة . ولو أن أسعار المبيدات خلال الفترة من ١٩٦٨ إلى ١٩٨٣ أقل من غيرها من مستلزمات الإنتاج الزراعى وعموماً فإن الزيادة فى الأسعار التى تحدث فى مبيدات الآفات قد ترتبط بسمات وملامح السوق الجارى ، مثل

ارتفـــاع أســـعار الوقود والقيود الشديدة للتشريعات البيئية والتضخم العام الناتج من الندرة المستقبلية للمبيدات .

٤ – توصيات لإدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات

١ – من الضرورى قيام الخدمات الإرشادية بدراسات لتطوير برامج التعليم فى مجال إدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات .

٢ – يجــب بــناء إطار واضح لخطط التدخل لإدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات . ويجــب أن يــؤخذ الإرشاد دوراً قيادياً فى مجموعة العمل المنظمة والتى تدير الإدارة المتكاملة للآفة على المستوى الوطنى والإقليمى .

٣ – على الهيئات الوطنية العاملة فى نظام الإدارة المتكاملة للآفات القيام بدورها فى جمــع وتنقــية المعلــومات المــتاحة فى هذا الاتجاه . ومن الضرورى تشجيع المبادرات الجديدة التى تعزز هذا الدور.

٤ – يمكــن التوصية بفرض ضرائب على المبيدات يتم توجيهها لدعم الهيئات العاملة فى مجال إدارة مكافحة الآفات وكذا إدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات .

٥ – دعم دور المنظمات العالمية فى إدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات من خلال :

٥–١– تشــجيع ومساعدة الدول الأعضاء فى تطوير واستخدام وسائل فعالة ودقيقة لرصد واستكشاف مقاومة الآفات لفعل المبيدات .

٥–٢– إمــداد الــدول الأعضاء بالمساعدات الفنية لتحليل المعلومات المتاحة لتقدير مستوى وخطورة مقاومة الآفات لفعل المبيدات .

٥–٣– تسهيل جمع المعلومات عن مقاومة الآفات لفعل المبيدات .

٥–٤– مساهمة جميع الدول الأعضاء لإجراء مشاريع بحثية فى هذا الاتجاه .

٥–٥– المســاعدة فى برامج التدريب والتعليم وصولاً لإدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات بشكل مؤثر وفعال .

٦ – تشمل السياسات فى مجال الصناعة لإدارة المقاومة ما يلى :

٦–١– إجــراء أنشطة بحثية والتقصى والتعلم فى مجال إدارة مقاومة الآفات لفعل المنتج .

٦–٢– الإمــداد بدعم مالى للأبحاث والتقصى والتعليم خارج نطاق المصنع لتسهيل سبل إدارة مقاومة الآفات لفعل المبيدات .

٦–٣– دعم الأنشطة التعليمية والإدارية ذات العلاقة فى الدول النامية .

٧- إدارة المقاومة كاتجاه عام يمتد إلى :

٧-١- إمكانية ظهور تأثيرات على صناعة المبيدات من ظاهرة مقاومة الأفات لفعل المبيدات .

٧-٢- انعكاس عدم كفاءة وفاعلية مكافحة الأفات على الإمداد والإنتاج الغذائي والصحة العامة .

٧-٣- انخفاض فوائد استخدام المبيدات وبالتالي زيادة التكاليف الاجتماعية النسبية عن التأثيرات البيئية والصحية .

الدراسات البحثية المطلوبة لإدارة المقاومة

١- الحاجة إلى أنواع جديدة من المبيدات Toxophores .

٢- البحث عن منشطات جديدة تعمل على وقف تطور المقاومة .

٣- ضرورة معرفة النظم الميكانيكية للمقاومة على وجه التحديد .

٤- إيجاد الوسائل لتقدير العلامات البيوكيميائية لتقدير مستوى المقاومة .

٥- التوصل إلى طرق سهلة وسريعة لرصد وتقصي مستوى المقاومة .

٦- البحث عن تقنيات جديدة للتطبيق واكتشاف مستحضرات جيدة للمبيدات .

٧- الاهتمام بالتعليم والتربية والتشريعات .

الخاتمة

الوصول إلى توصيات عامة لحل مشكلة المقاومة يعتبر أمرا بالغ الصعوبة حيث أنه من المستحيل أن تتوقع ما يحدث بالنظر إلى الاعتبارات الجينية والحيوية والبيئية الموجودة في التعداد والعشيرة الطبيعية . مع ذلك فإن تكتيكات تأخير المقاومة هي عنصر هام ورئيسي في نظام الإدارة المتكاملة للأفات . وجوهر هذه التكتيكات هي الإدارة بالاعتدال في استخدام المبيدات ومع ذلك فقد يكون مفيداً في ظل ظروف خاصة التدخل بنظم الإدارة بالتشبع أو الهجوم المتعدد . ولعل مفهوم استخدام المبيدات في مخاليط أو دورات قد يكون محدوداً في بعض الأحيان ويحكمه الاعتبارات الاقتصادية والتطبيقية . وعموما فإنه من الضروري لنجاح هذه النظم تطبيق نظم المكافحة على نطاق واسع مع وجود مركزية لإدارة هذه العملية حتى تحقق ميزات واضحة في تأخير تطور المقاومة خاصة إذا استخدمت توليفات متكاملة من عناصر المكافحة .

SOURCES AND RECOMMENDED READING

Two useful general reference texts on the topic of resistance are National Research Council (1986) and Green et al. (1990). There are no current reviews on the topics of resurgence or replacement, but for a good historical account of the cotton bollworm upsurge, see Perkins (1982).

FRAC, 2000. Fungicide Resistance Action Committee homepage, http://PlantProtection.org/FRAC/

Georghiou, G.P., and A. Lagunes-Tejeda. 1991. The occurrence of resistance to pesticides in arthropods. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, xxii, 318.

Green, M.B., H.M. LeBaron, and W.K. Moberg. 1990. Managing resistance to agrochemicals: From fundamental research to practical strategies. Washington, D,C., American Chemical Society, xiii, 496.

Heaney, S., D. Slawson, D.W. Holloman, M. Smith, P.E. Russel, and D.W. Parry, eds. 1994. Fungicide resistance. BCPC monograph 60. Farnham, Surrey, UK: British Crop Protection Council, xii, 418.

HRAC, 2000. Herbicide Resistance Action Committee homepage, http://PlantProtection.org/HRAC/

IRAC. 2000. Insecticide Resistance Action Committee homepage, http://PlantProtection.org/IRAC/

National Research Council, ed. 1986. Pesticide resistance: Strategies and tactics for management. Washington, D.C.: National Research Council, National Academy Press, xi, 471.

Perkins, J.H. 1982. Insects, experts, and the insecticide crisis: The quest for new pest management strategies. New York: Plenum Press, xviii, 304.

Powles, S.B., and J.A.M. Holtum, eds. 1994. Herbicide resistance in plants: biology and biochemistry. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 353.

Roush, R.T., and B.E. Tabashnik, eds. 1990. Pesticide resistance in arthropods. New York Chapman and Hall, ix, 303.

الباب العاشر

انتقال وهدم مبيدات الآفات

١- نموذج الحجيرة أو الجزئية (المكون) The compartrment model

مع جميع النظم مثل حيوان ما ، قطعة من التربة ، بحيرة ، مسطح أخضر فإننا قد نستخدم نفس النماذج الرياضية لوصف انتقال واختفاء المادة أو الاتساخ . المادة قد تدخل النظام فى واحدة من الحوادث أو بمعدل أكثر أو أقل ثباتا (R – كمية المادة مع وحدة الوقت) . المادة تتوزع فى أجزاء أو حجيرات مختلفة فى النظام . الحجيرة أو الجزئية تعرف على أنها حجم افتراضى للنظام الذى يعمل فيه المركب الكيميائى بتجانس فى النقل والتحول (Hodgson et al., 1998) . المادة تختفى خلال الإخراج (الحيوانات) والتسرب (التربة) والبخر (من التربة أو الماء أو كلاهما معا مع هواء التنفس) أو يتحول المركب لمواد أخرى خلال تأثير ضوء الشمس أو إنزيمات التحول الحيوى للكائنات الدقيقة ... الخ .

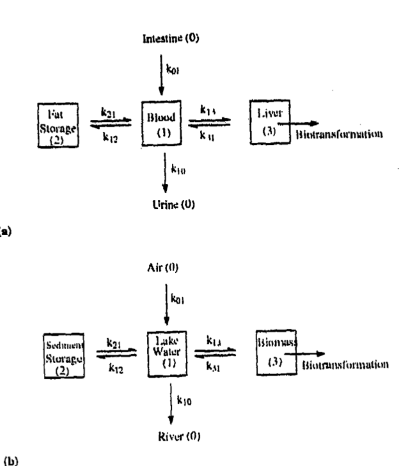
$$\text{المركب الكيميائى} \xrightarrow{t} \text{المنتجات}$$

$$\text{معدل الاختفاء} = \left[-\frac{dc}{dt}\right]$$

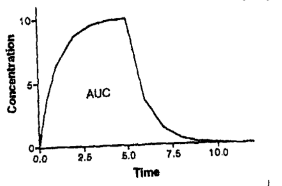
فى عملية واحدة فإنها توصف دائما على أساس حركية من المرتبة الأولى أو حركيات مرتبة أولى كاذبة كما فى حالة أن المعدل يتناسب مع التركيز .

$$-\frac{dc}{dt} = k\,c \text{ or integrated تكامل : } C = C_{start} \times e^{-kt}$$

c عبارة عن التركيز فى الحجيرة ، k عبارة عن ثابت ، t عبارة عن الوقت . تركيز البداية هو C_{start} . الحيوان قد يوصف على أنه نظام من ثلاثة حجيرات أو فى بعض الأحيان بشكل أكثر ملائمة نظام من أربع حجيرات (الشكل (١٠-١) حجرة مركزية واحدة (الدم) تأخذ المادة لأعلى (من الأمعاء) بمعدل معين . المادة تنتقل إلى الكبد ، الدهن والأعضاء الأخرى . بسبب أن الانتقال الراجع إلى الدم يزداد عندما يزداد التركيز فى هذه الحجيرات الطرفية فإن الاتزان الديناميكى لابد وأن يحدث فى الحال أو متأخراً . المادة قد تزال من الدم إلى البول وبواسطة التحول الحيوى فى الكبد . يمكن وصف البحيرة كنموذج ذات ثلاثة أو أربعة حجيرات (الشكل ١٠-٢) .



شـــكل (١٠-١) : نمـــاذج بسيطة من ثلاثة حجيرات (a) حيث تم معاملة الحيوان عن طريق الفم و (b) بحيرة تلوثت بسبب الغبار المتساقط من الهواء

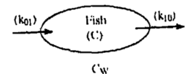


شـــكل (١٠-٢) : موقف يمثل حدوث التعرض خلال خمسة وحدات زمنية متبوعة بوقت الإزالة مع عدم حدوث زيادة لاحقة

تغيـــر التركيـــز فى الحجيرة كما فى الدم أو ماء البحيرة قد يوصـف بواسطة معادلة مخـــتلفة مـــع تركيزات وثوابت السرعة . من الأبسط وضع المعادلة عما هو الحال مع التكامل لأن جميع التركيزات مع Co كاستثناء ممكن والتغير مع الوقت . النماذج البسيطة قد تستخدم فى العديد من الحالات .

$$\frac{dC_1}{dt} = K_{01}C_0 + K_{21}\ C_2 + K_{31}C_3 - K_{12}C_1 - K_{13}C_1$$

الســمك الذى يعوم فى البحيرة مع الامتصاص خلال الخياشيم والإزالة خلال نظام الـــتحول الحـــيوى على سبيل المثال بواسطة الإنزيم فى الكبد وقد ينظر إليه كنظام وحيد الحجيرة .



التركيـــز فى الماء (Cw) قد يكون ثابتا لبعض الوقت ثم يصل إلى حالة من الاتزان فـــى التركيـــز فى السمك بشكل تدريجى (C MAX) معدل الامتصاص (R) يعرف على أنه التغير فى التركيز الموجود فى السمك بسبب الامتصاص وهو يتناسب مع التركيز فى الماء (R = K01 x Cw) وهو قد يقارب الثبات . الإزالة بسبب التمثيل فى الكبد أو غيـــره مـــن العمليات من الرتبة الأولى تتناسب مع التركيز فى السمك . التغير الكلى فى التركيـــز مـــع الـــوقت هو الفرق فى معدلات الامتصاص ومعدلات الإزالة . فى الحالة البسيطة .

$$\frac{dC}{dt} = k_{01} \times C_w - k_{10} \times C$$

حيث C تمثل التركيز الموجود فى السمك

$$\int_0^C \frac{dC}{k_{01} \times C_W - k_{10} \times C} = \int_0^t dt$$

مــع الــتكامل وإعادة الترتيب مع تذكر أن K01 x Cw تساوى ثابت نحصل على المعادلة :

$$C_t = \frac{k_{01} \times C_W}{k_{10}} \left(1 - e^{-k_{10}t}\right)$$

حــيث C1 تمثل التركيز فى السمك فى وقت معين . الرقم الأسى يقارب الصفر كما أن C1 تصبح ثابتة ($C\infty$) ولكنها تتناسب مع Cw .

١-١- عامل التركيز الحيوى The bioconcentration factor : (الأس e-kt)

يقــارب الصفر والتركيز سوف يصل لمستوى ($C\infty$) حيث معدل الامتصاص والإزالة يكونا متساويين وعندما يحدث ذلك نكون وصلنا للاتزان . هذه هى الفلسفة وراء استخدام وإدخال عامل التركيز الحيوى (BCF) :

$$BCF = \frac{\text{التركيز في السمك}}{\text{التركيز في الماء}} = \frac{C}{Cw} = \frac{K01}{K10}$$

مع المواد المحبة للدهون Lipophilic فإن هذا العامل يكون كبير ولكن من الناحية النظرية سيكون هناك دائماً تركيز اتزان حيث لا يحدث امتصاص صافى . العامل متنوع حيث يمثل معيار بسيط لوصف قابلية المادة على التراكم .

الكيميائــيات العضــوية فى الغالب تكون أكثر ذوباناً فى المذيبات العضوية والدهون عمــا هو الحال مع الماء ويقال عنها أنها محبة للدهون . عامل BCF لدرجة كبيرة يمثل الارتــباط فى التربة يعتمد على الطبيعة المحبة للدهون للمركب . فى الأساس يمكن قياس ذلــك تجــريبياً ببســاطة عن طريق رج كمية صغيرة من المادة فى قمع فصل مع ن – أوكتانول والماء . المذيبان ينفصلان فى طبقتين والمادة تتوزع فيما بينهما . ثابت التوزيع عند الاتزان (KOW) هى :

$$KOW = \frac{\text{التركيز في الاوكتانول}}{\text{التركيز في الماء}}$$

فـــى الغالـــب تستخدم الطرق الكروماتوجرافية باستخدام أعمدة الفصل حيث تنفصل المـــادة فـــيها تبعا لحب الذوبان فى الدهون لتقدير KOW . فترات المسك Retention times للمواد تقارن بالمواد القياسية المعروفة.

١-٢- نصـــف فتـــرة الحـــياة The half life : معدل الاختفاء من الرتبة الأولى

هوعبارة عن أساس نظرى لنصف فترة الحياة ($t_{1/2}$) وهى مفهوم يتحصل عليه بواسطة بعض الحسابات البسيطة :

$$C = C_{START} \times e^{-kt} \text{ or } \frac{C}{C_{STATR}} e^{-kt}$$

$$C = 0.5 \times C_{START} \text{ then } \ln(0.5) = -kt_{1/2} \text{ and } t_{1/2} = \frac{0.69}{K}$$

نصف فترة الحياة لا تعتمد على أو مستقلة عن التركيز الابتدائى (C start) عندما يســـتخدم نماذج متعددة المكونات أو الحجيرات فإن نصف فترة الحياة لا تكون مستقلة عن التركيـــز الابتدائى ولكنها ستظل معيار مفيد . التوكسينات قد يكون لها نصف فترات حياة متناهـــية الاختلاف . الديوكسين (٢،٣،٧،٨ – PCDD) والددت لها نصف فترات حياة ســـنوات عديـــدة فـــى جســـم الإنسان بينما شق الايدروكسيل له نصف فترة حياة أقل من الميكروثانية .

١-٣- المســـاحة تحت المنحنى The area under the curve : التأثير السام

فى الغالب ما هو إلا وظيفة تركيز السم مضروبة فى زمن التعرض أو التركيز فى النسيج مضروباً فى الوقت . تكامل وظيفة التركيب – الوقت تسمى AUC وهى مرادف للمساحة تحـــت المنحنى (الشكل ١٠-٢) . يسهل تقدير AUC بقياس المساحة تحت التركيز فى مقابل الوقت سواء بواسطة التكامل الرياضى إذا كانت الوظيفة معروفة أو بواسطة بعض الطرق الأكثر عملية . AUC وسيلة يمكن استخدامها لتقدير امتصاص أو التيسر الحيوى للمـــواد . AUC فـــى الـــدم يمكن تقديرها بعد الحقن الوريدى وتقارن بقيمة AUC بعد المعاملة الفمية .

$$\text{التيسر الحيوى} = \frac{\text{AUC (المعاملة عن طريق الفم)}}{\text{AUC (عن طريق الحقن)}}$$

معدل الامتصاص R = 10 , K10 = 1 ومن ثم يكون التركيز مساوى :

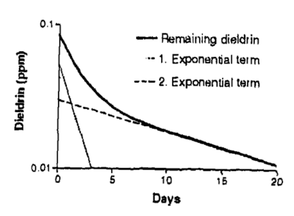
$$Ct = \frac{10}{1} (1 - e^{-1t})$$

بالنسبة للوحدات الزمنية الخمسة الأولى وحينئذ تكون $Ct = e^{-t(1-5)}$ بالنسبة للوحدات الزمنية الخمسة الأخيرة . AUC هى المساحة تحت هذا المنحنى . فى الغالب ودائما فإننا عندما نستخدم نموذج ذات مكونين فإن الاختفاء يمكن وصفه بشكل أفضل من خلال وظيفة مقومين أسيين (مثل $C = Ae^{-kt} + Be^{-kt}$) .

١-٤- أمثلة

١-٤-١- اختفاء الديلدرين فى الغنم . اختفاء المركبات الكلورينية العضوية فى الثدييات يتبع فى أغلب الأحوال نموذج ثنائى المكونات . النموذج التالى قد يستخدم مع الديلدرين فى الأغنام .

$$C = 0.054 \times e^{-0.54t} + 0.030 \times e^{-0.51t}$$

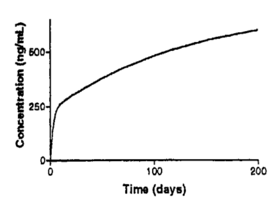


شكل (١٠-٣) : اختفاء الديلدرين (جزء فى المليون) من دم الأغنام خلال العشرين يوما الاولى من المعاملة

عندما يتم توقيع القيم الخاصة باختفاء الديلدرين من دم الأغنام خلال العشرين يوما الأولى بعد المعاملة فى علامة نصف لوغاريتمية فإن فرعى المنحنى ظهرت ويمكن حلها فى خطين مستقيمين . الديلدرين الذى أمتص خلال الغذاء اختفى كمثال من خلال الإخراج البولى ومن خلال التمثيل فى الكبد .

١-٤-٢- امتصـــاص الديلـــدرين فى الأغنام : يمكن وصف الامتصاص كذلك من خـــلال نماذج ثنائية المكونات : $C = C_{MAX} - Axe^{-kxt} - BX\ e^{-kt}$. الشكل (١٠-٤) يوضح هذه الحالة مع الأغنام والديلدرين والتى يمكن وصفها :

$$C = 700 - 230 \times e^{-0.4x1} - 470 \times e^{-0.0077xt}$$



شكل (١٠-٤) : زيادة تركيز الديلدرين فى دم الأغنام الى تغذت على عليقة محتوية على الديلـــدرين مؤدية لحدوث تعرض ٢ مللجم من الديلدرين / كجم من وزن الجسم / يوم .

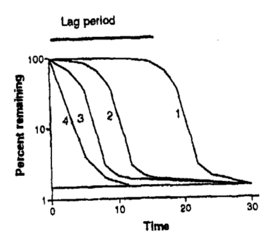
٢- انهيار المبيدات بواسطة الكائنات الدقيقة

غالبـــية المبـــيدات تجد طريقها حتماً إلى التربة والبيئات المائية حيث يتم مهاجمتها بواسطة الكائنات الدقيقة وهى تمثل ميكانيكية هامة للانهيار . الاتساخ البيئى ذات المستوى القلـــيل بسبب الاستخدام العادى للمبيدات وكذلك الانسكاب العرضى على المستوى الكبير والـــتخلص غيـــر الشـــرعى للمركبات الباقية أو منتهية الصلاحية سوف تصل إلى التربة والمـــاء فى الحال أو بعد فترة . من الكتب المرجعية الجيدة Pesticide Microbiology والذى يغطى معظم الموضوعات التى ستناقش فى هذا المقام (Hill and Wright,1978) معظـــم الأمثلة والمفاهيم التى ستوصـف هنا مأخوذة من هذا الكتاب مع إضافات قليلة من الدراسات المرجعية الأخرى .

٢-١- الانهيار بواسطة التكيف Degradation by adaption : هناك مقولة معروفة جيدا مفادها " أنه تحت الظروف المناسبة يكون هناك واحد أو أكثر من أنواع الكائنات الدقيقة التى عندها مقدرة لتكسير وانهيار أى مركب عضوى " . ولكن خلافا لذلك فإنه فى الحيوان فإن كائن حى دقيق منفرد لا يملك الإنزيمات المتخصصة فى انيهار نواتج التمثيل الثانوية المحبة للدهون للنباتات والمواد الغريبة Xenobiotics . هذا ولو أن العدد الضخم من الأنواع والتكرارية العالية لحدوث الطفرات لكل وحدة من الزمن فى خلايا التكاثر والضغط الانتخابى العالى الذى قد يحدث فى مجموع الكائنات الدقيقة سوف خلق فى الحال أو بعد فترة كائن حى دقيق قادر على إحداث انهيار فى المركب . الانتخاب فى الكائنات الحية كما وضعه داروين ببساطة والذى يمكن من استغلال المادة سوف يزداد مع الوقت . الطرز الحيوى الجديد سوف يزداد فى العدد إذا كانت له ميزة نسبية فوق الكائنات الأخرى الموجودة . فى هذه الحالة فإن معدل الانهيار سوف يزداد مع الوقت . الجينات التى تشفر إنزيمات الانهيار تقع فى الغالب على البلازميدات ويطلق عليها النقل الجينى الأفقى وهى محتملة الحدوث . هذه الميكانيكية تزيد من سرعة نشوء الكائنات الدقيقة التى تسبب انهيار مركب خاص . هناك ورقة علمية منشورة عن انهيار المركب الايدروكربونى العضوى " تولوين " توضح التقدم التقليدى للانهيار بواسطة التكيف (Roch and Alexander , 1997) . التركيز القليل من التولوين لا ينهار .

٢-٢- الانهيار بواسطة التمثيل المرافق Degradation by co-metabolism المادة يمكن أن تنهار كذلك بواسطة التمثيل المرافق . فى هذه الحالة لا يوجد أى طرز حيوى Biotype يكتسب أى ميزة خاصة تجعله قادراً على انهيار المادة ولكن المادة تنهار بسبب وجود بعض من آلاف الإنزيمات فى الفلورا الدقيقة والتى تستخدم المادة كوسيط Substrate . هذا الانهيار يحدث ويسير ببطء .العديد من الايدروكربونات الكلورينية قد يكون له نصف فترة حياة سنوات عديدة فى التربة وحتى بعض المود العضوية الطبيعية (أحماض الهيوميك) . قد تستغرق آلاف السنين حتى تنهار .

٢-٣- حركيات الانهيار Kinetics of degradation : الانهيار بواسطة التمثيل المرافق تبدأ فى الحال وتتبع تقدم حركى من الرتبة الأولى . تمثيل لوغاريتم التركيز ضد الوقت يتبع خط مستقيم بينما الانهيار عند وجوب حدوث التكيف أو لا يتبع نظام أكثر تعقيدا لحد ما . توجد فترة راحة Lag period حيث الانهيار بطىء يتبعها مرحلة أكثر أو أقل لوغاريتمية . مع التركيز القليل جداً قد يكون الانهيار بطيئا ويبطىء أكثر . المتبقيات المتبقية قد تدمص بشدة على جسيمات التربة ولكنها لا تدفع الكائنات الدقيقة بالتركيز وانهيارها (الشكل ١٠-٥) .



شكل (١٠-٥) : اختفاء المادة فى حالة وجود مرحلة تكيف (١) مع فترة راحة طويلة ، كمثال عندما يستخدم MCPA أو أى مبيد حشائش آخر يمكن أن يعضد بعض الكائنات الدقيقة كى تستخدم أولا . بعد الاستخدام لعدة سنوات يبدأ الانهيار فى الحال (٢ ، ٣) . كمية صغيرة من المخلفات (١,٥%) لا تنهار بسبب الارتباط الشديد على التربة أو بسبب أن التركيز قليل جداً ولا يمثل أهمية للكائنات الدقيقة . التمثيل المرافق أو التكيف الكلى موضح بواسطة (٤) .

٢-٤- أهمية التركيب الكيميائى لحدوث الانهيار : ليس من الضرورى أن تكون من رجالات الميكروبيولوجى أو الكيمياء حتى تأخذ فكرة عن انهيار المواد بمجرد أن تنظر للتركيب الكيميائى .

الكيميائيات التى تميل للادمصاص الشديد على التربة وجسيمات الرواسب سوف تتعرض لخفض فى الانهيار الميكروبى . لذلك فإن المواد القطبية الذائبة فى الماء تنهار أسرع من المواد غير القطبية وغير الذائبة فى الماء . المواد الأنيونية تنهار بسهولة أكثر عن المواد الكاتيونية لأن الأيونات الموجبة تدمص بشدة على جسيمات التربة . من الأمثلة

الجيدة للكيميائيات التى تدمص بشدة على التربة الددت ، ديوكسين ، باراكوات بينما تراى كلورو أسيتيك أسيد والملاثيون والدالايون لا تدمص ومن ثم يسهل انهيارها .

الجـــزئيات الأليفاتـــية أو الأجزاء الأليفاتية من الجزئيات تنهار أسرع من الجزئيات العطرية . التولوين يهاجم فى الجزء الأليفاتى .

الاسترات تميل للتحلل المائى . من الأمثلة الملاثيون والبيرثريودز . روابط الاستر بـــين المجاميع القطبية تتحلل مائيا أسهل من الروابط بين المجاميع غير القطبية . الكائنات الدقـــيقة مثل الحيوانات فيه إنزيمات كربوكسيل استريزيس غير متخصصة تساعد وتسهل التحلل المائى .

المركبات الموجودة فى حالة تأكسدية عالية كتلك التى فيها كمية كبيرة من الكلورين تقاوم حدوث أكسدة لاحقة . هذه المركبات يجب أن تنهار لا هوائيا . الكلورين يتم احلاله بالايدروين أو إزالة كلوريد الايدروجين HCL وتدخل رابطة زوجية وكمثال الددت الذى يفقـــد الكلـــور ويتكون ٤,٤ – دايكلورو فينيل – دايفلورواثيان (DDD) بواسطة العمليات اللاهوائـــية أو الـــتحول البطـــيء إلـــى ٤,٤ – دايكلوروفينـــيل دايكلورواثيلين (DDE) (Stenersen , 1965) المركبات مثل ميريكس وهكساكلوربنزين تقاوم الانهيار والكائنات الدقيقة لا تهاجم البوليمرات عالية الفلور أو الكلور مثل التيفلون و PVC .

نظـــام إحـــلال المـــركبات العطرية تؤثر بشدة على معدل الانهيار . انهيار ١٢من الكلوروبنزينات المختلفة يعتمد على ما إذا كان الكلورينات موجودة . إذا كان يوجد ذرتى إيدروجين فى المواضع المجاورة يحدث الانهيار بسرعة أكبر لأن الأكسجين يضاف على صورة كوبرى إيبوكسيد .

المـــواد ذات السمية العالية للكائنات الدقيقة لا يسهل انهيارها . مثل هذه المركبات قد تـــنهار متأخـــراً عـــن المركبات الأخرى فى نفس المخلوط . من الأمثلة بنتاكلورو فينول وبعض مثبطات التآكل ذات السمية الشديدة على الكائنات الدقيقة .

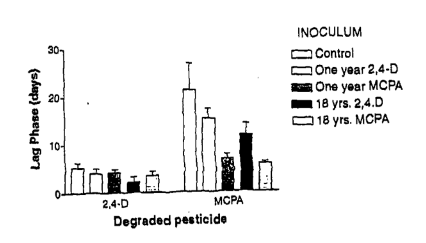
يجب أن يكون فى الأذهان بعض العوامل البيئية الأخرى الواضحة مثل :

- الحرارة العالية تزيد من معدل الانهيار بسبب أن المواد تصبح أكثر ذوبانية وأقل ادمصاص على غرويات التربة وتصبح أكثر قابلية للكائنات الدقيقة وبسبب عدد وظروف التمثيل للكائنات الدقيقة تزداد .
- الـــرطوبة تؤثر بشدة على الانهيار . المواد التى تحتاج ظروف لا هوائية يسهل انهيارها تحت ظروف الرطوبة العالية جداً فى التربة لأن زيادة الماء مع النشاط الميكروبـــى سوف يزيل الأكسجين . الكمية المتوسطة من الرطوبة سوف تنشط النمو الميكروبى الهوائى .

- التـــربة الغنـــية ذات النشاط الميكروبى العالى سوف تزيد فى العادة من الانهيار بسبب التمثيل المرافق.
- درجة الحموضة العالية يبدو أنها تناسب الانهيار .

٢-٥- أمثلة

٢-٥-١- التمثيل المرافق و التكيف Co – metabolism and adaptation : من الأمـــثلة الجيدة للتمثيل المرافق مركبات بولى كلورينتيد بيفينيل (PCB's) والتى درست باستفاضـــــة . مـــركبات PCB's التــــى فيها ذات كلورين قليلة قد تنهار من خلال التمثيل المرافق بواسطة الكائنات الدقيقة التى تستطيع العيش على البيفنيل . إضافة البيفينيل للتربة فـــإن الكائنـــات التى عندها مقدرة على استخدام البيفينل كمادة مغذية سوف تزداد كذلك . المشـــتقات الكلورينـــية للبيفينيل لا تعضد هذا النمو ولكنها تنهار بواسطة نفس الإنزيمات كبيفينيل (Quensen et al., 1988a , 1988 b) .



شـــكل (١٠-٦) : الأعمـــدة الخمسة الأولى توضح فترة الراحة فى انهيار ٤,٢ – د مع أعمدة التربة المقارنة والتربة من ٤,٢ – د ، MCPA فى التربة المعاملة علـــى التوالـــى . توجد فترة راحة قصيرة فى الأراضـى من الكمية التى عـــوملت لمدة ١٨ سنة بمبيد ٤,٢ – د . المعاملة المسبقة بمبيد MCPA لها تأثير درامى على انهيار MCPA كما هو واضح فى المجموعة الثانية للأعمـــدة . العدوى مع الأرض المعاملة لمدة ١٨ سنة بمركب MCPA

تعطى فترة راحة أقصر كثيراً عما هو الحال مع الأرض غير المعاملة . المعاملة بمبيد ٤،٢ – د يخفض فترة الراحة .

المبيدات ومركبات PCB's عالية الكلورة (مثل الميريكس والددت) قد تفقد الكلورين لا هوائيا بواسطة العمل كمستقبل الكترونات . الددت يفقد الكلورة إلى DDD بواسطة العديد من الكائنات اللاهوائية الاختيارية . تحت ظروف نقص الأكسجين مركب DDD يحدث له فقد كلورة لاحقة أو ينهار هوائيا .

DDT → (1) DDD ; (2) DDE

التفاعل (١) يرجع أساساً للبكتريا الاختيارية التى تنمو لا هوائيا حيث أن تفاعل (٢) يحدث فى الغالب فى مختلف الحيوانات مع ملاحظة وجود ذباب مقاوم للددت . المواد القلوية والأشعة فوق البنفسجية UV وأملاح المعادن تساعد عملية فقد كلوريد الأيدروجين Dehydrochlorination .

لقد نشر Torstenson et al., 1975 مثال جيد لتكيف الكائنات الدقيقة لمركب (٢- ميثيل – ٤ – كلورفينوكسى) أسيتيك آسيد (MCPA) ومركب (٤،٢ – دايكلوروفينوكسى) أسيتيك آسيد (٤،٢ – د) . التربة من اللوتات التى عوملت بمبيدات الحشائش لمدة ١٨ ، ١ ، صفر (مقارنات) سنة استخدمت لحقن بيئة ملحية حيث أضيف ٤،٢ – د أو MCPA على أنه مصدر للكربون (١٠٠ ميكرومول) . فترة الراحة قبل الانهيار تأثرت كثيراً بنوع الحقن كما وهو واضح فى الشكل (١٠-٦) من بيانات دراسات Torstensson.

٢-٥-٢- الباراثيون والمبيدات الأخرى التى بها مجاميع نيترو : الباراثيون يقدم مثال ممتاز لوصف الاختلافات الهامة فى التحول بين الكائنات الدقيقة والحيوانات، وضوء الشمس .

parathion
microorganisms
amino parathion
animals
paraoxon
animals
diethylphosphorothionate
light
iso-parathion

البارا أوكسون ناتج تمثيل سام Metabolite ينتج فى الحيوانات حيث أن داى اثيل فوسفوروثيونات هو ناتج عديم السمية . الكائنات الدقيقة قد تنتج تحت الظروف اللاهوائية الأمينو – باراثيون وهو ذات سمية منخفضة جداً على الثدييات عن الباراثيون . لذلك فإن الباراثيون عندما يعامل عن طريق الفم أقل سمية للمجترات عن الثدييات الأخرى . الكائنات عالية النشاط فى كرش الحيوانات المجترة تفقد سمية الباراثيون بواسطة اختزاله إلى الأمينو – باراثيون . هذا ولو أن الباراثيون الذى يستقر على الأوراق أو جسيمات الغبار تستطيع امتصاص طاقة الضوء ويحدث لها تكوين مشابهات مثل الأيزوباراثيون وهو ذات سمية عالية على الحيوانات .

٢–٥–٣– التحلل المائى لإستر الكارباريل Ester hydrolysis of carbaryl :

الكائنات الدقيقة تحلل الكارباريل مائيا إلى ١ – نافثول بينما تتكون نواتج أكسدة مختلفة فى الثدييات .

التحلل المائى للاستر هو الطريق الهام للانهيار الميكروبى للديازينون بينما الثدييات تنتج متحولات الجلوتاثيون ونواتج أكسدة .

٢-٥-٤- معدنـــة الدلابون Mineralization of dalapon : الدلايون عبارة عن مركب أليفاتى صغير يذوب فى الماء وينهار كليا إلى مركبات غير عضوية (تحدث

له معدنة) بواسطة الكائنات الدقيقة فى التربة وربما بعد بعض التكيف فى الكائنات الدقيقة
.

$$CH_3\,CCl_2\,COOH \longrightarrow CO_2 + HCl$$

dalapon

حـــامض ترايكلوروأستيك تحدث له معدنة كذلك ولكن بمعدل بطيء .يلاحظ أن هذه المركبات قد تلوث الماء الأرضى . عدد الكائنات الدقيقة فى الماء الأرضى منخفضة ومن ثم فإنه بعد التسرب يكون الانهيار أكثر قلة .

٢-٦-٢- القائمون بالانهيار The degraders : من أكثر هادمات المبيدات اهمية فى التربة تلك الكائنات التى تنتمى إلى الأجناس :

Alcaligenus , Arthrobacter , Aspergillus , Bacillus , Corynebacterium , Flauobacterium , Fusarium , Nocardia , Penicillium , Pseudomonas , and Trichoderma. Of greatinter.

مـــن أمثـــر السلالات المثيرة للاهتمام Alcaligenus , Pseudomonas التى تمثل هادمات جيدة جداً لمركبات PCB's . هذه الهادمات تملك معقد جينى يشفر أربعة إنزيمات ضرورية للانهيار . باستخدام تكنولوجيا الجينات يصبح فى الإمكان الكشف عن المستويات متناهـــية الصـــغر مـــن هـــذه الجينات فى المستخلصات مباشرة من التربة والرواسب . الحـــامض النووى DNA المستخلص يضخم باستخدام تفاعل سلسلة البوليميريز (PCR) ووجـــود الكائنات مع معقدات جينية مناسبة يمكن الكشف عنها . إذا كانت موجودة تكون التربة أو الرواسب عندها مقدرة لانهيار PCB's (Hoostal et al., 2002) . قد يمكن تطوير طرق مشابهة للمبيدات الشاردة .

مـــن الجديـــر بالذكـــر أن الفطـــر تتم تنميته تجارياً ويباع برقة على أنه فطر العفن الأبـــيض الهـــادم للجنين Phanerochaete chrysosporium وهو هادم فعال استثنائى للملوثات الشاردة PCB's ، ديوكسين ، لندين ، ددت ... وغيرها بسبب مقدرته على إنتاج شـــقوق ايدروكســـيل . مزارعى عش غراب المحار عندهم ناتج ثانوى كمادة وسيطة فى النمو يمكن أن تخلط فى الأرض الملوثة للمساعدة فى هدم وانهيار الملوثات .

٣- الادمصاص على التربة Soil adsorption

الادمصاص فى غاية الأهمية للخصائص البيولوجية للكيميائيات . العديد من مبيدات التـــربة قـــد تستخدم بكميات عالية عندما تكون التربة ذات صفات وخصائص ادمصاصية

شديدة . الادمصاص يفقد السموم فاعليتها ويجعلها أقل ضررا ويقلل من التسرب ولكنه من جهة اخرى قد يجعل المبيدات أكثر شرودا للانهيار الميكروبى . عملية الادمصاص سريعة وفــى الغالـــب لا يــتطلب الوصول للاتزان سوى أقل من ساعة . العملية العكسية وهى الانفــراد أو فقـــد الادمصاص Desorption تأخذ وقت أطول وفى بعض الأحيان ترتبط قليل من المخلفات غير عكسيا Irreversibly .

٣-١- لمـــاذا تـــدمص الكيميائيات ؟ Why are chemicals adsorbed ? :

ادمصـــاص المـــواد الذائبة على المواد الصلبة تعتبر ظاهرة خاصة بالسطوح Surface phenomenon . المـــذاب لا يـــتوزع بـــتجانس فى الوسط السائل . المواد الأكثر حب للدهون Lipophilic يكون لها تركيز أكثر علوا فى السطح السائل . هذه خاصة هامة جداً للمنظفات Detergents مثل الأحماض الدهنية طويلة السلسلة . الجزئيات توجه مجموعة الكربوكســيل فى المذيب والايدروكربون الكاره للماء للخارج . تركيز المذاب يكون أعلى كثيـــرا فى الطبقة السطحية عما هو الحال فى المحلول الشامل . الكيميائيات غير القطبية ذات الذوبانـــية العالية فى المذيبات العضوية عنه فى الماء يكون له تركيز عالى كذلك فى الطبقة السطحية . من جهة أخرى فإن الالكترولتيات يكون لها تركيزات عالية فى المحلول المائى . المواد الادمصاصية الجيدة مثل الدبال والطين والكربون النشط لها مساحة سطح متناهية الكبر والتى تشير إلى أن سطح الماء الموجود فى تلامس مع مادة الادمصاص هذه ســيكون متناهى الكبر كذلك . المواد الكارهة للماء المذابة يكون لها جزء وافر من الفراغ عــند الســطح . الـــروابط الكيميائية المختلفة الضعيفة تساهم فى الحفاظ على المواد على الحواف بين الأوساط السائلة والصلبة .

الـــروابط قد تكون قوى الكتروستاتيكية . الشحنات الموجبة تحفظ بواسطة الشحنات الســـالبة فى مادة التربة . معقدات نقل الشحنات قد تتكون وروابط فاندر – والس هامة فى الحفاظ على الكيميائيات فيما بين السطوح . الدبال من أكثر مكونات التربة أهمية للارتباط وجسميات الطين قد تساهم كذلك فى هذا الاتجاه . الأراضى الرملية بدون الدبال والطين لا تساهم فى الارتباط . توجد علاقة وارتباط جيد بين KOW والادمصاص .

٣-٢- أمـــثلة : مبـــيدات الحشـــائش مـــن مجموعة الترايازين تفيد فى توضيح أن الذوبانـــية العالـــية فى الماء لا تؤدى بالضرورة إلى ارتباط أقل . السيمازين والأترازين والبرووبازين تستخدم كمبيدات حشائش فى التربة . هذه المبيدات ذات ذوبانية قليلة جداً فى المـــاء ومن ثم تنتقل ببطء شديد فى التربة . هذه المبيدات تعمل فى الطبقة السطحية للتربة ولكنها لا تبقى ممسوكة بشدة على غرويات التربة ولكنها تمتص بسهولة بواسطة الجذور . التربيوتـــرين ، أميترين ، برومترين ذات ذوبانية أكثر علوا فى الماء ولكنها تدمص بشدة بسبب الخاصية الأساسية فيهاوالتى تتمثل فى أنها تأخذ أيون الأيدروجين +H ومن ثم تميل إلى أن تصبح ذات شحنة موجبة فى الأراضى فإن هذه المواد تمتص بواسطة نظم الجذور

النباتـــية ولكنها ترتبط أكثر فى الأراضـى الغنية بالدبال . الجدول (١٠-١) يوضـح بعض خصـــائص مبـــيدات الحشائش الترايازينية . تستخدم هذه المبيدات على نطاق واسع لرش الأوراق . الأتـــرازين له خاصية هامة حيث أنه له ذوبانية عالية فى الماء عن السيمازين ويـــنفذ فى التربة لأسفل أبعد . النباتات ذات الجذور العميقة سوف تمتص المركب وتقتل النباتات والحيوانات والكائنات الدقيقة يسهل قيامها بهدم الأترازين . المركب يمكن أن ينفذ ويصـــل للمـــاء تحـــت الأراضـــى ويســـبب مشاكل حيث يستخدم الماء الأرضى وتشدد التشريعات على ضرورة خلوه من مخلفات المبيدات Zero tolerance فى ماء الشرب .

جدول (١٠-١) : ملخص لبعض مواصفات مبيدات الحشائش من الترايازينات المختارة

Pesticide	Simazine	Propazine	Atrazine	Prometon	Ametryn	prometryn
Solubility (ppm)	6.2	5	33	750	200	33
Acidity (pka)	1.7	1.7	1.7	4.3	4.1	4.1
Adsorption (KOC)	160	152	172	300	380	400

Source: Data are taken from Tomlin, C., Ed. 2000. The Pesticide Manual: A World Compendium. British Crop Protection Council, Farham, Surrey, 1250 pp.

يتفاعل الأميترين كقاعدة (B)

$$B + H^+ \xrightleftharpoons{K_a} BH^+$$

$$K_a = \frac{[B]\ [H^+]}{[BH^+]}$$

$$pk_a = -\log K_a$$

sinazin

propazin

atrazin

prometon

ametryn

prometryn

Comparison of the structures of some triazine herbicides

مقارنة بين تركيب بعض مبيدات الحشائش من الترايازينات

إذا كانت PKa = ٤,١ وإذا كانت الحموضة pH ليست عالية جداً فإن بعض الجزئيات سوف تصبح مشحونة إيجابياً بواسطة الارتباط لأيونات H+ . باستخدام معادلة Henderson – Hasselbach مع افتراض أن رقم الحموضة pH = ٥,١ نحصل على :

$$\text{Log} \frac{[B]}{[BH^{+}]} = pH - pk_a = 5.1 - 4.1 = 1$$

التي تدل ضمناً على أن تركيز الأميترين المشحون (BH+) يساوى عشر غير المشحون ومن ثم يكون ٩,١% من الأميترين الكلى المذاب فى ماء التربة عند الاتزان . الصورة المشحونة سوف ترتبط بجسيمات التربة المشحونة سالبيا وأن أميترين أكثر سوف يصبح بروتونى Protonated حتى يستعيد الاتزان وحينئذ يرتبط حتى استقرار الاتزان النهائى .

٣-٢-١- قـيـاس الادمصاص Measurements of adsorption : بسبب أن الادمصاص عبارة عن ميكانيكية هامة لفقد النشاط والفاعلية كما انه يقدر التسرب والنشاط الحـيوى فإننا فى حاجة لطرق تصف خصائص الادمصاص فى مسميات كمية جزء من المـادة يـدمص علـى الأرض وجزء اخر يذاب بحرية فى ماء التربة . يعتقد أن هذين المكونين يوجدان فى حالة اتزان . إذا كان التركيز فى ماء التربة (أو الماء الكلى) يزداد فإن الكمية المدمصة سوف تزداد بسبب وظيفة الخضوع فى الحركة لأسفل .

تـوجد وظيفـتان همـا الادمصـاص متسـاوى الحـرارة لفرونيدليش ولا نجماير Freundlich's and Langmuir adsorption isotherms يسـتخدمان لوصـف الادمصاص (شكل ١٠-٧) .

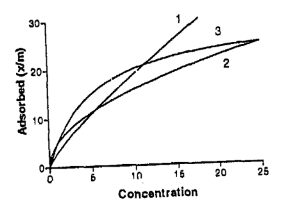
الوظيفة الأولى تستخدم دوما حيث :

$$\frac{X}{m} = K.\ C^{n}$$

$$\text{Log}\ (x / m) = \text{Log}\ (K) + n.\ \text{Log}\ (C)$$

حيث X تساوى كمية المركب الكيميائى المدمص لدوحدات وزنية m للتربة .

C = التركيـز بيـنما n , k ثـوابت تصف هذه العلاقة . الثابت n = 1≥ وهو فى الغالـب يقارب (١) مع التركيزات المنخفضة . يلاحظ أنه فى بعض الأحيان فإن الأس n يتم إحلاله بقيمة متبادلة (1/n) فى الصيغة .



شكل (١٠-٧) : نوعى الادمصاص متساوى الحرارة تبعا لصيغة فرويندليش حيث k = 3 (1) ، n = ٠,٨ ، k = 5 (2) ، n = ٠,٣ . نظـام لانجماير متساوى الحرارة موضح بالخط 3 مع a = 0.2 ، b = ٣٠ . التدريج فى وحدات اعتباطية . يجب إجراء التجارب للحصول على أفضل علاقة .

الادمصاص متساوى الحرارة بواسطة لانجماير يكون أكثر ملائمة فى بعض الأحيان . لقد طور هذا النموذج لوصف ادمصاص الغازات على أوساط صلبة وهو ذات أساس نظرى أفضل .

$$\frac{X}{M} = \frac{ab \, . \, C}{1 + a \, . \, C}$$

فى هذه المعادلة فإن a , b ثوابت . مع التركيزات الواطية فإن الادمصاص (x / m يتناسب مع التركيز (x / m = abc) لأن 1 + a C = 1 حيث أنه عند التركيزات العالية يكون الادمصاص مستقلاً عن أى زيادة لاحقة فى التركيز (x / m) = b لأن 1 + a C = a C .

فى الغالب يعتمد الادمصاص على محتوى الدبال الذى يتناسب طرديا مع محتوى الكربون العضوى . الثابت KOC مفيد جداً ويعتمد أكثر على نوع التربة عما هو الحال معامل التوزيع (kd) . هذه المعايير تعرف بالمعادلات :

$$Kd. \frac{100}{\% C} = KOC \frac{\text{الكمية المدمصه علي التربة (مللجم/كجم)}}{\text{التركيز في ماء التربة (مللجم/كجم)}} = K_d$$

يقدر koc بقسمة kd على الكمية النسبية من الكربون الكلى . معامل التوزيع قد يقدر بواسطة جعل محلول الماء بتركيز قليل وإضافة بعض التربة والرج لمدة ٣ – ٥ ساعات وإجراء الطرد المركزى وتحليل الأوساط الصلبة والسائلة . الجدول (١٠-٢) يوضح بعض من هذه الخواص للمبيدات المختارة .

جدول (١٠-٢) : ملخص لبعض المواصفات الهامة التى تؤثر على سلوك المبيد فى الأرض

Pesticide	Log (KOW)	KOC	Water solubility (mg/1)	DT50
TCA	-	0	12,000	21-90
Chloramben	-	12.8	700	15-45
2,4-D	0.04-0.33	32	20,000	<7
Glyphosate	<-3.2	-	11,600	3-174
Propham	-	51	250	5-15
Bromacil	-	71	700	180
Propazine	-	152	5	80-100
Simazine	2.1	160	6.2	27-120
Dichlobenil	2.7	165	14.6	30-180
Atrazine	2.5	172	33	16-77
Chlorpropham	-	245	89	30-65
Prometon	-	300	750	360
Ametryn	2.63	380	200	11-120
Diuron	2.85	400	36.4	90-180
Prometryn	3.1	400	33	14-158
Paraquat	-4.5	20,000	620	180-360
DDT	6.2	243,000	0.0012	4-3 years

Note: The half-life in soil (DT50) is dependent on degradation, leakage, and evaporation, which in turn are dependent on soil type, moisture, and temperature.

Source: Data from Tomlin, C., Ed. 2000, The Pesticide Manual: A World Compendium, British Crop Protection Copuncil, Farmham, Surrey. 1250 pp.

٣-٢- التحـــرر مــن الادمصـــاص Desorption : التحرر من الادمصاص فى الغالـــب عملـــية بطيـــئة عن الادمصاص والظاهرة المسماة بالعمرية Aging تمنع طرق الاســـتخلاص الكلـــى بالمـــاء أو محاليل الاستخلاص المعتدلة (ميثانول : ماء ١ : ١) وخلات الأمونيوم وغيرها من تحقيق الاستخلاص الكامل من التربة حتى ولو كان المركب يـــذوب بمـــا فيه الكفاية فى المذيب . الكمية التى لا يمكن استخلاصها تزداد مع الوقت . الســـبب فى حدوث هذه الظاهرة غير معروف تماماً . من إحدى النظريات أن التربة فيها مســـام متناهـــية فـــى العـــدد (نانو – مسام Nanopores) . مع الوقت فإن الجزئيات المدمصـــة تنتشـــر فى هذه المسام ومن ثم لا يسهل استخلاصها وتكون قليلة أو متناقصة التيسر الحيوى Bioavailability . هناك نظرية بديلة تنادى بأن المادة تدمص فى البداية علـــى بعض مواقع الارتباط المتاحة قليلة القابلية للادمصاص ومع مرور الوقت تقفز إلى مواقع ارتباط عالية القابلية .

حـــركية المبـــيد خـــلال التربة يمكن تقديره كذلك فى الحقل بواسطة القياس المباشر للتغيـــرات فى التركيزات على الأعماق المختلفة . هذه القياسات تتوافق مع نتائج التجارب المعملية .

مركبات TCA ، كلورامبين ، ٤،٢ – د عبارة عن مشتقات الأحماض الكربوكسيلية لتكوين أيونات سالبة لا ترتبط كثيراً على مادة التربة . الكائنات الدقيقة تهدم هذه المبيدات بســـهولة . الجليفوســـات لا يرتبط على الدبال ولكنه يكون أملاح غير ذائبة مع الكالسيوم وغيـــرها من المعادن فى التربة . المركب لا يدمص ولكنه يصطاد فى صورة أملاح غير ذائـــبة . الكائنـــات الدقيقة تهدم هذا المركب بسهولة وتنتج أمينو مثيل فوسفوريك أسيد . السيمازين له جهد تسرب قليل بسبب قلة ذوبانه فى الماء بينما البروبازين وصـــف علـــى أنه مبيد متحرك . يلاحظ كذلك أن الكلوربروفام ولابروميتون والديورون والأمترين تذوب فى المـــاء لحـــد ما ولكنها تدمص فى التربة بسبب خصائصها القلوية وقابليتها لعمل أيونات موجـــبة . الكائنـــات الدقيقة تهدم هذه المركبات بسهولة . الباراكوات شديد الارتباط على التربة لأنه أيون عطرى موجب يكون معقدات نقل الشحنات وكذلك روابط أيونية . بالرغم مـــن ذوبانه العالى فى الماء فإن نادراً ما يلاحظ التسرب أو قد يستحيل حدوثه . فقط على الأرض الرملية الصرفة بدون دبال قد ينفذ الباراكوات للماء تحت الأرضـــى . الددت ينهار ببطء شديد جداً ولكن بعض الددت يختفى بسبب التقطير المرافق مع الماء . أظهر الحصر البســـيط لمحتوى الددت فى تربة بساتين الفاكهة ما بين ٢١ وحتـــى ٨٥% من الددت الذى اســـتخدم بـــين ١٩٤٥ وحتـــى ١٩٦٨ فى التربة على صورة ددت (حوالى ٧٥%) و DDC (حوالى ٢٥%) (Stenersen and Friestad عام ١٩٦٩) .

٤- البخر Evaporation

التطايـــر Volatilization والنقل فى مرحلة البخر Vapor من العمليات الهامة فى اختفاء المبيدات غير المتطايرة مثل الإيدركربونات الكلورينية . الضغط البخارى وكثافة تشـــبع الـــبخار من المعايير الهامة لتقييم الثبات للمبيدات . لقد أجرى قليل من الدراسات مبكرا فى مجال ثبات المبيدات والمركبات الثابتة Persistent . الجدول (١٠-٣) يوضح الضغط البخارى والذوبانية فى الماء لبعض المبيدات الكلورينية الهامة والملوثات الموجودة فى مستحضرات المبيدات .

جدول (١٠-٣) : الضغط البخارى والذوبانية فى الماء لبعض المبيدات الحشرية الثابتة

Insecticide	Vapor pressure 20-25°C (mmHg)	Water solubility 20-25°C (ppm)
p,p-DDT	$1.9x10^{-7}$	0.0012
Dieldfrin	$1.0x10^{-7}$	0.1
Endrin	$2.0x10^{-7}$	0.1
Aldrin	$6.0x10^{-6}$	0.05
Toxaphene	$1.0x10^{-6}$	3
Lindane	$9.4x10^{-6}$	10
Chlordane	$1.0x10^{-5}$	-
Heptachlor	$3.0x10^{-5}$	-

Note : Data are taken from various sources.

الكثافات القصوى للبخار (وزن المبيد فى الوسط الغازى عند الاتزان / حجم الهواء " وزن / حجـــم " w/v) تعتبـــر دلائـــل جـــيدة عن كفاءة البخر . قد يحسب من الضغط البخارى باستخدام معادلة الغاز :

$$P x V = (W / M) x RT$$

أو W / V = P x (M / RT) . W / V عبارة عن كثافة البخار ، P = الضغط الـــبخارى ، M = الـــوزن الجزيئـــى للمـــادة ، R = ثابـــت اتزان الغاز الدولى (R = ٠,٠٨٢٠٥١ × atm × $°k^{-1}$ x mol^{-1}) . T = درجة الحرارة فى °K . فى الغالب يعبر

عــن الضـغط بوحدات مختلفة جدا (مثل atm ، psi ، mmHg أو Pa) والمعادلة التالية قد تفيد فى تحويل الوحدة المناسبة :

$$\text{Unit : 1 mm Hg} = 133.1 \text{ Pa} = 1.316 \times 10^{-3} \text{ atm} = 1.934 \times 10^{-2} \text{ psi}$$

كثافة البخر للددت (الوزن الجزيئى يساوى 354.5 g / mol) على درجة حرارة ٢٠°م (293 °K) يمكن أن تحسب بسهولة من المعادلة التالية :

$$W / v = \frac{1.9 \times 10^{-7} \text{ mmHg} \,.\, 1.316 \times 10^{-3} \text{ atm. mmHg}^{-1} \,.\, 354.5\text{g. mole}^{-1}}{0.08205 \text{ atm. L. } 293°\text{K}^{-1}.\text{ mole}^{-1}} = 3.7 \text{ ng/L}$$

ولو أن هذه القيمة منخفضة جداً فإن بعض البخر يحدث .

الحســـاب المماثل للندين باستخدام القيمة (٩,٤ × ١٠^-٦ mm Hg) الموجودة فى الجـــدول (٨-٣) تعطى كثافة بخار مشبع مقدارها ١٥٠ نانوجرام / لتر والتى توضح أن اللـــندين يختفى بواسطة البخر بسهولة أكبر كثيراً من الددت . من المهم ملاحظة أن كثافة البخار وبالتالى سرعة البخر سوف تنخفض بواسطة الادمصاص فى التربة ولكنها تساعد وتحفــز بواسطة المحتوى العالى من الرطوبة بسبب التقطير المرافق Co-distillation . المعـــيار الـــذى يطلق عليه ثابت هنرى Henry's constant (H) هام فى تقدير تطاير المبـــيدات عـــندما تذوب فى الماء . تبعاً لقانون هنرى فإنه يوجد اتزان للتركيز فى الماء والهواء عند حرارة معينة .

$$\text{ثابت هنرى } (H) = \frac{\text{التركيز فى الهواء}}{\text{التركيز فى الماء}}$$

ثابت هنرى يعتمد على درجة الحرارة . باستخدام القانون مع الغازات النموذجية فإن التركيـــز قد يحدث له إحلال بواسطة الضغط الجزئى . H تعطى فى الغالب على صورة (وحدة الضغط / (مول / وحدة حجم الماء) (مثل $mpa \times m^3 \times mol^{-1}$ أو $atm \times 1 \times mol^{-1}$) . (يلاحـــظ أن H تعرف فى بعض الأحيان على أنها التركيز فى الماء مقسوما على التركيز فى الهواء) .

٤-١- مـــثال : المبـــيد الفطرى Cymoxanil له ضغط بخارى 0.15 mpa على درجة ٢٠°م ، الذوبان فى الماء يساوى ٨٩٠ مللجم / لتر وهى تعنى ٤,٤٩٥ مول × م^-٣ لأن الوزن الجزيئى يساوى ١٩٨,٢ جم / مول . لذلك فإن ثابت هنرى يساوى :

$$\frac{0.15}{4.495} \text{ mPa x } m^3 \text{ x } mol^{-1} = 3.33 \text{ pa x } m^3 \text{ x } mol^{-1}$$

الانهيار الحيوى عالى بسبب مبيد السيموكسانيل ذات ذوبانية عالية فى الماء وتركيبه الأليفاتـى وغـياب الـروابط الغـريبة وغيرها . الادمصاص على التربة منخفض (K فـرويندليش بـين ٠,٢٩ – ٢,٨٦ إعـتمادا على نوع التربة) .الاختفاء من التربة خلال التبخير والتسرب والانهيار الحيوى سريع . قيم نصف فترة الحياة منخفضة والقيم تقع بين ٠,٧٥ وحتى ١,٥ وم سجلت فى التجارب المعملية .

$O{=}C(NHCH_2CH_3)(NHCOC(CN){=}NOCH_3)$

cymoxanil

الايدروكربونات الكلورينية ذات الثبات العالى قد تختفى ببطء من التربة خلال البخر. لقـد وجد الباحثان Spencer and Cliatn عام ١٩٧٢ أن كثافات البخار للددت والددإى كانت بالتقريب تساوى ٢١ مرة أكبر عند محتوى رطوبة فى التربة ٧,٥% عما هو الحال مـع محتوى رطوبة ٢,٢% . لقد وجد كذلك أن زيادة الحرارة رفع الضغط البخارى تبعاً لمعادلة :

Clapeyron - Clousius equation ($Log\ P = A - B / T$)

حيث A , B ثوابت . لقد قاما بقياس كثافات البخار للبارا – بارا – ددت على الرمل على درجات حرارة ٢٠ ، ٣٠ ، ٤٠ °م ووجدت تساوى ٢,٩ ، ١٣,٦ ، ٦٠,٢ نانوجرام / لتـر . كذلك وجد نفس الباحثان أن دداى ومشتقات الددت الأخرى لها كثافة بخار عالية عـن الـددت (جدول ١٠-٤) . يحتمل أن يختفى الددت من التربة عن طريق تحوله فى الـبداية إلـى دداى بواسطة الكائنات الدقيقة وحيوانات التربة والتى تختفى ببطء بواسطة البخر .

جدول (١٠-٤) : كثافة البخار والضغط البخارى للددت ، نواتج تمثيلة ومشتقاته

Chemical	Vapor density At 30°C (ng/1)	Vapor Pressure At 30°C (mmHg x 10^{-7})
p,p-DDT	13.6	7.26
o,p-DDT	104	55.3
p,p-DDE	109	64.9
p,p-DDT	17.2	10.2
o,p-DDE	104	61.6
o,p-DDD	31.9	18.9

Source: Datafrom Spencer, W.F. and Cliath, M.M. 1972, Agric. Food Chem., 20, 645-649.

٥- التحول الحيوى فى الحيوانات Biotrans formation in animals

التحول الحيوى أو تمثيل المواد الغريبة Xenobiotics درس باستفاضة ولكنه نادرا مـا ذكـر فى عموميات كتب الكيمياء الحيوية ولو أنه فى كتب التوكسيكولوجى يتم تناول الموضـوع فى فصل أو فصلين كما فى كتاب Parkinson , 2001 بالرغم من أنه ركز كتاباته على الجرذان والفقاريات الأخرى . توجد بيانات قيمة عن التحول الحيوى للمبيدات موجودة فى إصدارات العلماء :

Hayes and Laws (1991a and b) , Miyamato et al.,)1988) and Rock – stein (1978)

كمـا أن كتاب Chambers and Yardbrough's (1982) به فصل كتب بواسطة Wilkinson and Denison عـن تداخل المبيدات مع إنزيمات التحول الحيوى . هناك عرض مرجـعى قصير عن فقد السميـة فى ديدان الأرض بواسطـة Stenesen عام (١٩٩٢) . فـى هـذا المقام سنحاول عمل عرض مختصر عن الأفكار الأساسية ووصف بعض الإنزيمات الهامة .

الحـيوانات تواجه الأعداء وفى هذه الحالة السموم الموجودة فى النباتات التى تأكلها ومـن الحـيوانات الأخـرى التى تستخدم السموم فى الهجوم وللحماية وكذلك من البكتريا والفطريات التى تنتج السموم . الحيوانات تتعرض للمعادن السامة التى تنفرد وتتحرر من المعادن وحتى الأكسجين التى تعتمد عليه جميع الحيوانات يعتبر غاز شديد السمية Even the oxygen that all animals depend on is a very poisonous gas. تسـرب الزيت المعدنى مع العديد من المواد السامة والمحبة للذوبان فى الدهون تعتبر من التحديات القديمة التى يجابهها الكائن الحى حتى يتكيف عليها . المواد التى تنتج داخل الحيوان (مثل الأمونـيا ، الايبوكسـيدات ، المواد الفينولية) قد تكون سامة كذلك . الحيوانات يجب أن يكون فيها ميكانيكيات حماية متعددة ضد المواد السامة كى تعيش وتتكاثر .

النـبـاتات خلاقة ومبدعة فى عمل السموم الجديدة لحماية نفسها ضد هجوم الحشرات والأكاروسـات والنـيماتودا والفطريات وثدييات الرعى وحتى ضد النباتات الأخرى . لقد تـناول الباحث Harborne (1978,1993) الموضوعات المثيرة عن التوكسينات النباتية فى العديد من إصدارته . إلى جانب قيام النباتات بإنتاج كل أنواع التوكسينات بغرض عدد الأعـداء فإنهـا تنـتج كـذلك العديد من الكاروتينويدز والاستريودز والكحولات العالية والايدركربونات كجزء من التمثيل العادى الذى تقوم به . بالتتابع فإن آكلات العشب عديدة العوائل الأرضية من خلال الانتخاب الطبيعى تملك منظومة من الإنزيمات التى تهدم وتفقد سمية هذه المواد وتجعلها أكثر ذوبانا فى الماء . ميزة جعل السموم أكثر ذوبانية فى الماء جعلها قادرة على الإخراج فى حجم صغير من الماء . الحيوانات المائية قد تخفف وتخرج نـواتج الفضلات الداخلية وتهضم التوكسينات فى كثير من الماء بينما الحيوانات الأرضية يجـب أن تعـتمد على قليل من الماء . الحيوان الثديى أو الحشرة فى العادة فيها إنزيمات تحول حيوى متطورة جداً عما هو الحال فى الأسماك والجمبرى . حيث أنها ملتهمة للعديد مـن العوائل فإن الإنسان والجرذان يملكا إنزيمات هادفة جيدة بالمقارنة بالعديد من آكلات اللحوم .

يسـتهلك الإنسـان اكثـر من جرام مبيدات طبيعية مثل الالكالوريدز وزيوت الخردل والتربينويدز السامة ...الخ كل يوم . الخصوصية للعديد من الادميين تتمثل فـى اسـتهلاك اللحـم المشـوى الـذى يحتوى على العديد من المواد المسرطنة والمحدثـة للطفـرات . التعـرض الأجبارى فى أنسجة الرئتين إلى دخان السجائر السام المحتوى على الألكالويدز مثل النيكوتين والمواد المسرطنة مثل بنزو (الفا) بيرين تمثل تحدى خطير على الكائن الحى.

Peculiar to many humans is the consumption of fried barbecue meat that contains many carcinogenic and mutagenic substances . The voluntary exposure of Lung tissue to toxic smoke containing alkaloids such as nicotine and carcinogens such as benzoe (α) pyrene is an even more dangerous challenge for the organism .

توجد مخلفات المبيدات المخلقة فى الغذاء ونادرا ما تكون أكثر من ملليجرام فى اليوم تسـلك نفـس الطرق التى تجرى مع العدد الكبير من السموم الطبيعية . تفاعلات التحول الحيوى الأساسية تشمل الأكسدة والتحلل المائى والارتباط .

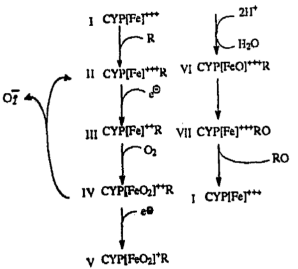
٥-١- الأكسدة Oxidation : الأكسجين سام جدا وهو مصدر العديد من المواد المتفاعلة النشطة والسامة مثل ما يطلق عليه بالمختصر ROS أو الأنواع الأكسجينية النشطة Reactive oxygen species والتى تشمل الأنيون فائق الأكسدة ، أكاسيد النتروجين ، الأكسجين المنفرد ، فوق أكسيد الأيدروجين وفوق الأكاسيد العضوية . الحيوانات تملك أنواع عريضة من الإنزيمات ومركبات ذات أوزان جزيئية قليلة تحميها من الأفعال المدمرة لهذه المركبات . لا يمكن بل تستحيل الحياة فى الكائنات الحية فى غياب مضادات الأكسدة مثل حامض الأسكوربيك والجلوتاثيون وفيتامين C والكاروتينات وحمض اليوريك وكذلك الإنزيمات التى تتضمن البيروكسيديزيس ، سوبر أوكسيد ديسيوتيزيس ، ايبوكسيد هيدروليزيس والجلوتاثيون ترانسفيريزيس وغيرها .

هذا ولو أن الأكسين ذات فائدة كبيرة ليس فقط لإنتاج الطاقة فى عملية التنفس ولكنه يعتبر الجوهر الكشاف فى الخط الأول لتحويل المواد المحبة للدهون وغير المرغوبة إلى مشتقات أكثر قطبية وذوبانية فى الماء . هناك عائلة كبيرة من الإنزيمات يطلق عليها إنزيمات Cyp enzymes أو السيتوكروم Cytochrome P 450 التى تضيف ذرة أكسجين واحدة من الأكسجين (O_2) إلى الوسيط واختزال الذرة الأخرى إلى ماء . الوسيط المرافق المسمى Nicotineamide – adenine dinucleatide phosphate (NADPH) . تختزل الأكسجين إلى ماء . دورة التحفيز The catalytic cycle معقدة وتتضمن ارتباط الوسيط بالإنزيم وأكسدة الحديديك Fe+++ إلى حديدوز Fe++ وتغيير الالكترونات المكافئة للحديدوز Fe++ من المدار الواطى إلى المدار العالى وارتباط الأكسجين للحديد والنقل المتتابع لذرة أكسجين واحدة إلى الوسيط . تختزل ذرة الأكسجين الأخرى إلى الماء .

$$R + O_2 + H^+ + NADPH = RO + NADP^+$$

فرد واحد من ذبابة الفاكهة تملك ٩٠ موضع جينى تشفر إنزيمات Cyp وكل موقع به العديد من الصور الأليلية المختلفة . الكائنات الأخرى قد تملك العديد من هذه التراكيب ومن ثم يكون وضع نظام عام للتقسيم ضرورى فى الوقت الراهن فإن الطريقة الطبيعية والأكثر ملائمة تتمثل فى تقسيم الإنزيمات تبعا لتتابع الأحماض الأمينية . تسمى بواسطة الأحرف Cyp مصحوبة برقم عربى وحرف لاتينى ورقم عربى جديد مثل .Cyp 2 E 1 تستخدم المرادفات Cyp2 , Cyp 2E لأى من الإنزيمات فى فوق العائلة Cyp2 أو العائلة Cyp2E بينما الرقم العربى الأخير يميز ويشير إلى الإنزيم الفردى مع تتابع متميز للأحماض الأمينية . إذا كان التشابه بين إنزيمين أكثر من ٤٠% فى تتابع الأحماض الأمينية ولكن أقل من ٥٥% فإنهما يأخذا نفس الرقم العربى ولكن حرف مختلف (Cyp 2E , Cyp 28) . إذا كان التشابه أكبر من ٥٥% ولكنه أقل من ٩٨% يكون الحرف

نفســه (Cyp 2B1 , Cyp 2B2) . إذا كــان التشــابه أكبــر من ٩٨% يعتبر نوعى البروتينات على أنهما نفس الإنزيم حتى لو كانا من مصــادر مختلفة (النوع أو العضو) . النظام بسيط ولكنه يحتاج لتقدير كامل للتتابع . من الأهمية كذلك تذكر أن Cyp1 , Cyp2 لــيس مـــن الضرورى أن يكونا مرتبطان بعضهما البعض وكمثال Cyp1 , Cyp4 . فى الســنوات التـــى تلــت الكشف عن إنزيمات Cyp أطلق عليها إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظائـــف Mixed – Function oxidases (MFO) أو إنـــزيمات الأكســـدة الميكروسومية Microsomal oxygenases . لقد كان يعتقد وجود نوعين من الإنزيمات فقط . لقد أخذا أسماء سيتوكروم P450 والسيتوكروم P 448 بسبب الاختلاف البسيط فى امتصاصـــها للضـــوء تحت ظروف معملية خاصة . السيتوكروم P448 يشابه الإنزيمات المســـماة Cyp 1A1 , Cyp 1A2 . بعــض المواد مثل الديوكسينات العديدة تحفز زيادة تركيز إنزيمات Cyp1 عندما تتعرض الحيوانات . سمية الديوكسينات ترتبط بقدرتها على زيـــادة (تحفيـــز) نشاط إنزيمات Cyp1 . التوكسينات أو السموم الأخرى مثل الددت قد تحفـــز إنـــزيمات Cyp . نـــواتج التمثيل النباتية الثانوية فى بعض الأحيان تحفز أو تثبط مختلف إنزيمات Cyp ومن ثم فإن غذاء الحيوانات قد تحور السمية أو تؤثر على المبيد أو الدواء . هذا يتمشى مع الأدميين الذين يتناولون الأدوية والحشرات التى تتعرض للمبيدات الحشرية .



شكل (١٠-٨) : دورة تحفيز إنزيمات Cyp . المادة الوسيطة ترتبط بالموقع الكاره للماء للإنزيم (I – B) . هذا يؤدى إلى oooooلتحول فى مكافىء الكترونات الحديد من المستوى الواطى إلى المســـتوى العالى وأخذ الكترون من السيتوكروم P450 ريدكتاز (II --- III) . عندئذ يضـــاف الأكسجين (IV ---- III) إلى الحديد ويضاف الكترون أخر (V --- IV) . بعـــض المواد الوسيطة قد تفقد الأكسجين النشط المتفاعل (II --- IV) مما يؤدى إلى تتابعات ضارة على الخلية . توجد بعض إعادة الترتيب للالكترونات --- VI --- V) (V11 . المنتج (RO) يترك الإنزيم ويحتفظ بحالته الأرضية (I ---- V11) .RO فى الغالب أكثر سمية من المادة الوسيطة (R) وقد يكون كحول أو فينول أو ابيوكسيد والتى تعاود دون أضرار بواسطة الإنزيمات وتصبح سهلة الإخراج .

إنـــزيمات Cyp تلعب دورا هاما فى تمثيل المواد الداخلية كما أنها ذات اهتمام كبير فى تخليق وانهيار الأستيرولات . بعض المبيدات مثل مثبطات تخليق الأرجيستيرول الذى وصف قبلا فى الباب الخامس والتى تعمل من خلال التثبيط الخاص لإنزيمات Cyp51 . البيرونيل بتوكسيد منشط هام يستخدم لزيادة كفاءة مستحضرات البيرثروم يقوم كذلك تثبيط إنـــزيمات Cyp . فى البداية يجب أن ينشط بواسطة الأكسدة ويحفز بواسطة إنزيم Cyp الـــذى يثـــبطه . الإنـــزيمات فى عائلات Cyp2 , Cyp3 يلعب الدور الرئيسى فى تمثيل الأدوية والمبيدات . دورة تحفيز إنزيمات Cyp موضحة فى الشكل (١٠-٨) .

التفاعلات تظهر بعض الأكسدة التقليدية للمبيدات الحشرية التى تحفز بواسطة إنزيمات Cyp . الكربوفيوران تحدث له هيدروكسلة إلى مركب نشط آخر ، الكارباريل يحدث له فقد المثيلة أو الهيدروكسلة والالدرين تحدث له أكسدة فائقة إلى ديلدرين ، وهذا له نشاط ابادى ضد الحشرات . الفوسفوروثيونات يجب أن تتأكسد إلى الفوسفات بواسطة إنزيمات Cyp كى تصبح مثبطات لإنزيم استيايل كولين استريز . الميثيل – براثيون يتحول إلى مشتق الأوكسون ، ميثيل باراأوكسون وهو مركب سام . المركب يمكن أن يحدث له فقد المثيلة كذلك إلى مركب غير فعال Desmethyl parathion methyl .

٥–٢– إنزيمات ايبوكسيد هيدروليز **Epoxide hydrolase** : إنزيمات ايبوكسيد هيدروليزيس من الإنزيمات الهامة جدا والتى تجعل الايبوكسيدات التى تكونت بفعل إنزيمات Cyp غير ضارة . الثدييات تملك ثلاثة إنزيمات ايبوكسيد هيدروليزيس متميزة . صورة واحدة ميكروسومية متخصصة على كوليستيرول – ٦،٥ – ألفا – أوكسيد . هذه الصورة تحفز بواسطة نفس المواد التى تحفز إنزيمات Cyp . هناك ايبوكسيد هيدروليز آخر أقل تخصصا يقع فى الشبكة الاندوبلازمية بالقرب من إنزيمات Cyp وهو أكثر أهمية بالنسبة للمواد الغريبة . النوع الثالث له بعض الأهمية يقع فى السيتوبسول . هناك وسيط تقليدى هو ترانس – ستيلبين أوكسيد وهو محفز كذلك . بعض الايبوكسيدات مثل الديلدرين لا تفقد سميتها بواسطة هذه الانزيمات بسبب الإعاقة الاستراتية Steric hindrance ولكن ستيلبين إيبوكسيد يمثل وسيط جيد يستخدم دوما فى الدراسات التجريبية على هذه الإنزيمات .

$$\text{H(C}_6\text{H}_5\text{)C=C(C}_6\text{H}_5\text{)H} \xrightarrow{[O]} \text{epoxide} \xrightarrow{[H_2O]} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)–CH(OH)C}_6\text{H}_5$$

الأكسدة الفائقة للوسيط ترانس – ستيلبين إلى الايبوكسيد وتكوين الديول بواسطة إنزيم ايبوكسيد هيدروليز

٥–٣– جلوتاثيون – ترانسفيريز **Glutathione transferase** : جميع الخلايا الهوائية فيها ببتيد ثلاثى بسيط لحمض الجلوتاميك والسيستين والجلايسين . حامض الجلوتاميك يرتبط مع مجموعة الأمينو للسيستين مع مجموعة الجاما كربوكسيل .

$$NH_2\ \ COOH$$
$$CH$$
$$CH_2$$
$$CH_2$$
$$CO$$
$$NH$$
$$HSCH_2-CH$$
$$CO$$
$$NH$$
$$CH_2$$
$$COOH$$

الببتيد الثلاثى Tripeptide يطلق عليه جلوتاثيون أو GSH . المركب هو مضاد الأكسدة الرئيسى فى الخلية والحياة الهوائية مستحيلة بدونه . مجموعة SH للسيستين تندمج بسهولة مع مجاميع SH أخرى بعد الأكسدة . من السهولة أن تكون شقوق حرة باستبعاد أو إعطاء الكترون إلى شقوق حرة أخرى ولكنه يرتبط بالتأكيد بشق حر من الجلوتاثيون لإنتاج الجلوتاثيون المؤكسد ويكتب فى الغالب GSSG والذى يختزل بسرعة إلى 2GSH بواسطة الجلوتاثيون ريدكتاز على حساب الوسيط NADPH . GsH لا يلعب دوراً فى الحفاظ على مستويات الشقوق الحرة منخفضة فقط ولكن يتفاعل كذلك مع المواد المحبة للالكترونات والتى تتفاعل بدورها مع بعض الذرات العديدة المحبة للنواة Necleophilic فى البروتينات والأحماض النووية والليبيدات . بعض التفاعلات الأساسية للجلوتاثيون موضحة فيما يلى :

1. $\overset{\delta+}{R}-X + GSH \longrightarrow RSG + HX$

2. $R{=}R' + GSH \longrightarrow \overset{H\ \ SG}{R-R}$

3. $R-R'(-O-) + GSH \longrightarrow \overset{OH\ SG}{R-R'}$

4. $RCH_2OOH + GSH \longrightarrow R\overset{SG}{C}H_2OH + H_2O$

5. $R\overset{SG}{C}H_2OH + GSH \longrightarrow RCH_2OH + GSSG$

6. $GSSG + NADPH + H^+ \longrightarrow 2GSH + NADP^+$

7. $GSH + R^{\bullet} \longrightarrow RH + GS^{\bullet}$

8. $GS^{\bullet} + GS^{\bullet} \longrightarrow GSSG$

التفاعلات من (١) إلى (٥) تحفز بواسطة عائلة هامة من الإنزيمات يطلق عليها جلوتاثيون ترانسفيريزيس (GST's) . مجاميع الهالوجين أو النيترو (x-) المرتبطة باحكام على ذرة محبة للالكترون تحل بواسطة Gs (تفاعل – ١) . GSH قد تضاف للرابطة الزوجية إذا كانت ذرة واحدة محبة للالكترونات (تفاعل 2) . كوبرى الايبوكسيد قد يفتح (تفاعل 3) . مجموعة البيروكسى يمكن أن تختزل خلال خطوتين (تفاعلات 5 , 4) . الشقوق الحرة يمكن أن تزال من خلال خطوتين (تفاعلات 7 , 8) . التفاعلات 4 , 5 يمكن أن تحفز بواسطة مجموعة من الإنزيمات يطلق عليها جلوتاثيون بيروأوكسيديزيس بينما التفاعل (6) يحفز بواسطة جلوتاثيون ريدكتاز . الجلوتاثيون ترانسفيريزيس يتضمن عائلتان من الإنزيمات . واحد يوجد فى السيتوسول وواحد مفروش فى الشكبة الاندوبلازمية . إنزيم GST السيتوسولى قد يكون أكثر من ١٠% من البروتين السيتوسولى الكلى فى كبد الجرذان . العديد من المبيدات المختلفة التى فيها ذرة محبة للالكترونات تفقد سميتها بواسطة الاقتران Conjugation مع إنزيم GSH . من الأمثلة مبيدات لندين ، دايمثيل فوسفوروثيونات ، وبعض الفوسفوروثيونات الأخرى مثل EPN ، أترازين ، الاكلور ، ددت فى العديد من سلالات الحشرات المقاومة . التراكيب الكيميائية لبعض من هذه المركبات موضحة والمجموعة التى يتم احلالها بواسطة GS موضحة بالدائرة .

alachlor

atrazine

quintozen

EPN

إنزيمات الجلوتاثيون ترانسفيريزيس تقسم تبعا لتشابه التتابعات الخاصة بالبيبتيدات . الإنزيمات السيتوسولية Cytosolic تتكون من سلسلتان متشابهتان أو متطابقتان من الببتيد مع وزن جزيئي يقارب ٢٥٠٠٠ دالتون . إذا كان تشابه التتابع لتحت وحدتي الببتيد أكثر من ٥٠% فإنهـا توضح في نفس القسم ويعطي حرف . تحت الوحدات نفسها تأخذ رقم عربـي . الأربعـة أقسام الأكثر أهمية من GST's الثديبات ألفا ، بيتا ، mu , theta أو تعطي الحروف A , B , M , T على التوالي . يستخدم حرف بنط صغير لتوضيح النوع. علـى سـبيل المـثال فإن r GSTA1 , r GSTA2 ثمثلا إنزيمان في غاية الأهمية من الناحية الكمية في القسم A الذي تم عزله ووصفه من الجرذان .

H GSTM1 هام في حماية المدخنيين من سرطان الرئة وقد يكون من أحد الأسباب المسـئولة عن أنه ليس جميع المدخنيين يصابون بالسرطان . المركبات المضادة للسرطان مـثل سـلفورافان Sulforafan توجد في البروكلي وهي تحفز إنزيمات GST . الغذاء المحتوى على البروكلي قد يجعل الحشرات أقل حساسية لبعض المبيدات الحشرية وتحمي الإنسـان مـن المـواد المسـرطنة لأن المبـيدات الحشرية والمسرطنات تمثل بسرعة . السلفورافان يتبع الأيزوثيوسيانات :

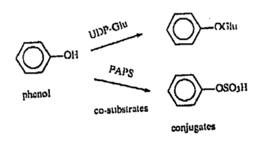
$$CH_3-S(=O)-CH_2CH_2CH_2CH_2-N=C=S$$

لقد استخدمت طرق أخرى لتوضح العلاقات والتشابهات في الجلوتاثيون ترانسفيريز. الطريقة الأولى كانت تتمثل في تقسيمها تبعا للفاعلية على النحو التالي كمثال : ماذا تعمل ، هـل هي مفيدة أكثر للعاملين في مجال التوكسيكولوجي ولكن تخصصية المادة الوسيطة تـتداخل ومـن ثـم يكـون هناك عدد ضخم من المواد الوسيطة الممكنة المعروفة وغير المعـروفة . الأساس التركيبي للتقسيم يتجه نحو المنطقية rational أو العقلانية أكثر عما هـو الحال مع الأساس الوظيفي كما في المسميات المبكرة الآتية : أريل ترانسفيريزيس ، ميثيل ترانسفيريزيس ، ايبوكسيد ترانسفيريزيس ، ددت ، ديهيدروكلورينيزيس .

٥-٤- هيدروليـزيس **Hydrolases** : العديد من المبيدات عبارة عن استرات أو أمـيدات يمكـن أن تنشـط او تفقد فاعليتها بواسطة التحلل المائي . الإنزيمات التي تحفز التحلل المائي للمبيدات في صورة الاسترات أو الأميدات هي الاستريزيس والأميديزيس . هذه الإنزيمات تحتوى على الحمض الأميني سيرين أو سيستين في الموقع النشط . عملية التحفيـز تتضمن أسئلة انتقالية لمجموعة الايدروكسيل OH أو السلفهيدريل SH في السيرين والسيستين . المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية والكاربامات تحدث أسـئلة لمجاميع الايدروكسيل بشكل غير عكسي وتثبط عدد من إنزيمات هيدروليزيس ولو

أن العديد من الاستريزيس المفسفرة أو الكارباموليه تفقد الأسللة Deacylated بسرعة جدا ومــن ثــم تعمــل كانزيمات هادمة بالتحليل المائى لهذه المركبات . الإنزيم المسمى أريل اســتريز يفتت الباراوكسون إلى ٤- نيتروفينول والداى اثيل – فوسفات . هذا المركب به سيســتين فــى الموقع النشط ويثبط بأملاح الزئبق (II) . الأريل استريز يوجد فى بلازما الإنســان ويمــثل أهمــية فى خفض سمية البارأوكسون الشديدة . الإنزيمات التى تشطر البارأوكسيون متوفرة بكثرة فى ديدان الأرض ومن المحتمل أنها تساهم فى السمية القليلة علــى ديدان الأرض . الملاثيون له سمية منخفضة على الثدييات بسبب إنزيم كربوكسيل اســتريز الذى يستطيع أن يستخدم الملاثيون كمادة وسيطة وهى متوفر فى كبد الثدييات . الانزيم لا يوجد فى الحشرات وهذا هو السبب فى دليل الاختيارية الملائم لهذا المبيد.

٥-٥- انــزيمات جلوكورونوســيل ترانســفيريز وسلفوترانســفيريز : الفينولات والأمينــات وأحماض الكربوكسيليك كذلك تفقد سميتها بواسطة الاقتران بالسلفات وحمض الجلوكورونــيك . كمــيات وخصــائص هذه الانزيمات تختلف فى الحيوانات المختلفة . الحشــرات لا تحــتوى على كثير من الجلوكورونوسيل ترانسفيريز أو السلفوترانسفيريز وتعمل على اقتران الفينولات بالجلوكوز . الحلقيات Annelids مثل العلق وديدان الأرض لا تحــتوى أو يــوجد كمــيات صغيرة من هذا النوع من إنزيمات الاقتران مع تتابع بأن المبيدات الفينولية (دينوسيب ، أيوكسنيل ، نبتاكلورو – فينول) أو نواتج التمثيل الفينولية للمبيدات (٤ – نيتروفينول) سامة عليها .



الوســائط المــرافقة Co – substrates للانــزيمات هــى يــوريدين داى فوسفات جلوكورونيك أسيد (UDP – GLU) والفوسفوأدينين – فوسفوسلفونات (PAPS) .

٥-٦- الــتحول الحــيوى المتخصــص فــراغيا Stereospecific biotrans formation : الــتحول الحــيوى المتخصص فراغيا يهمل فى الغالب بالرغم من أهميته كظاهــرة ذات أهمــية توكسيكولوجية . المواد الغريبة Xenobiotics فيها مركز تماثل Chiral center فــى العادة ينتج كمخلوط ١ : ١ من مشابهين فراغيين . النشاط الحيوى ومعدل وطريق التحول الحيوى لهما مختلف .

الجــزئيات غيـــر المتماثلة A symmetric يمكن أن تتكون فى بعض الأحيان من الجــزئيات المتماثلة خلال التحول الحيوى الخاص . نحن نستخدم الميزوكسى كلور كمثال لتوضــيح هــذه النقطة (Kishimoto et al , 1995 , Kishimoto and Kurihara , 1996) . من حيث التفاصيل التجريبية والمرجعية . الميزوكسى كلور شديد الشبه بالددت ولكــنه يحتوى على مجموعتين ميزوكسى (CH3O-) بدلا من مجموعتى الكلوريد فى الأوضـــاع بـــارا من حلقات الفينيل . السمية علي الحشرات تماثل ما يحدثه الددت ولكن بعــض الإنـــزيمات فـــى نظام السيتوكروم – بى ٤٥٠ وكذلك العديد من البكتريا قد يزيل واحدة أو كلا مجاميع المثيل ومن ثم تجعل الجزىء حساس لانهيار أو إزالة لاحقة كنواتج اقتران Conjugates . التأثير الاستروجينى Estrogenic للميزوكسى كلور ربما يتسبب بواسطة ديس ميثيل ميزوكسى كلور .

ولـــو أن مجموعتى الميزوكسى فينيل يبدو أنهما متشابهان إلا أنهما ليسا كذلك . أحد المجموعتان يتجه ناحية اليمين والأخر ناحية الشمال . إذا تم ربط المجموعة في اليمين لا يكـــون فـــي الإمكان لف الجزيء بطريقة تجعل الحلقة المربوطة تتجه ناحية الشمال دون حـــدوث تغييـــر داخلـــي في موضع الايدروجين ومجموعة الترايكلوروميثيل . فقد المثيلة التأكسدي يجرى بواسطة أربعة إنزيمات CYP على الأقل في كبد الجرذان (CYP2C6 , CYP2A1 , CYP2B1 , CYP2B2) . فـــي أحد التجارب تكون من ٦٠ – ٧٨% من نـــاتج التمثيل S-enantiomeric عندما تم تحضين مبيد الميزوكسي كلور مع مستحضر الإنـــزيمات مـــن كـــبد الجـــرذ . إجراء التجارب مع تثبيط خاص لإنزيمات CYP ومع مضادات تسمم خاصة (anti–CYP2B1) و (anti-CYP2C6) أدى إلى الاستنتاج بأن CYP2A1 كـــان أكثر اختيارية فراغية Stereoselective عن إنزيمات CYP الأخرى المشـــتركة . معـــدل تكـــوين نـــاتج التمثيل يصبح مختلفا بعد تغيير الايدروجين بواسطة الديوتيريوم في واحدة من مجاميع الميثيل CH3O-1 تتغير إلى (CD_3O-) . الميزوكسي كلـــور -R-CD_3O يمثل ببطيء أكبر عن S-CD_3-enantiomer . يوجد سبب للاعتقاد بـــأن التأثير الاستروجيني للميزوكسي كلور يرجع أساسا إلى أي من نواتج التمثيل للمشابه S أو R . فقد المثيلة الفراغي المتخصص للميزوكسي كلور موضح كما يلي :

H
CH_3O—C6H4—C—C6H4—OCH_3
CCl_3

H
HO—C6H4—C(CCl_3)—C6H4—OCH_3 CH_3O—C6H4—C(CCl_3)—C6H4—OH

Stereospecific metabolism of methoxychlor

(٦) : وضع تصميم للحصول على مبيدات ذات سمية منخفضة على الثدييات :

الأمـــثلة التـــي نتـــناولها فـــي هذا المقام مأخوذة من كتاب مختصر المبيدات The Pesticide Manual ولكـــن علـــى القارئ الرجوع Krueger and O'Brien (1959) على المبيد الفوسفوري العضوي ملاثيون .

الكاربوفـــيوران مبـــيد كارباماتي له سمية عالية على الثدييات حيث الجرعة النصفية القاتلة LD_{50} في الجرذان عن طريق الفم تساوي ٨ مللجم/كجم . المركب يحدث له تمثيل إلـــى ٣-هيدروكســـي ، ٣-كيـــتو-كاربوفـــيوران وهما مثبطات نشطة للكولين استريز . الكاربوفـــيوران يذوب في الماء (٠,٣٢ جم/لتر) ومن ثم فإن له نشاط جهازي Systemic فـــي النباتات . السمية العالية على الثدييات والطيور (LD_{50} على العصافير تساوي ٢,٥ مللجم/لتر) وديدان الأرض مما يجعله مبيد حشري أقل أو قليل الأمان . إحلال الايدروجين (H) فـــي شق الكاربامات في الكاربوفيوران بمجموعة الثيوسلفينيك أدت إلى اكتشاف مبيد كاربوســـلفان . هذا المركب يمثل رجعياً إلى الكاربوفيوران في الحشرات حيث أن المسار الأساسي لفقد السمية في الثدييات تتضمن كسر الرابطة O-C مما يؤدي إلى تكوين نواتج غيـــر سامة . الكاربوسلفان له سمية قليلة بشكل كبير على الثدييات (LD_{50} على الجرذان عن طريق الفم تساوي ٢٥٠ مللجم/كجم) . المركب سام على الأسماك والطيور . المركب يـــتحول ببطـــيء فـــي التربة إلى كاربوفيوران . تمثيل الكاربوسلفان والكاربوفيوران في الحشرات والثدييات موضح فيما يلي :

(٦-١-) : الأسيفات Acephate : الأسيفات مركب عضوي فوسفاتي ذات فاعلية عالـية ضـد الحشـرات ويبدو أن له سمية منخفضة على الحيوانات الأخرى . المركب جهازي ويمثل في النباتات إلى الميتاميدوفوس metamidophos وهو أكثر سمية . يبدو أن هـذا النشاط غير ضروري في الثدييات . الميثاميدوفوس يستخدم كذلك كمبيد حشري ونـيماتودي . الجـدول (١٠-٥) يوضح الاختلاف الكبير في السمية بين الأسيفات وناتج تمثيله.

$$CH_3S(CH_3O)P(=O)NHC(=O)CH_3 \longrightarrow CH_3S(CH_3O)P(=O)NH_2$$

acephate → methamidophs

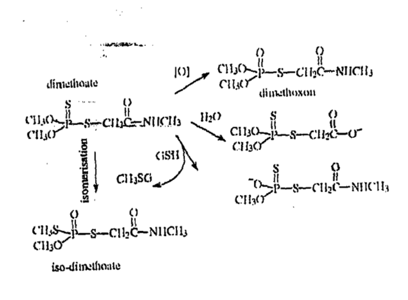
جـدول (١٠-٥) : سـمية بعـض المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية حيث التمثيل ضروري ومحدد للسمية.

Insecticide	Adi (mg/kg of body weight)	Toxidity class (WHO)	LD50 (Rat) mg/kg, oral	Housefly mg/kg, topical
Acephate	0.03	III	1447	-
Metamidophos	0.004	Lb	15.6	-
Malathion	0.3	III	1375-2800	17.4
Dimethoate	0.002	II	387	0.2
Demeton-S-methyl	0.0003	Lb	30	-

Note: The toxicity is given as acceptable daily intake (ADI), the World Health Organization's (WHO) toxicity class, and LD50 for rats and houseflies, when known.

Source: Data are taken from Tomlin, C., Ed. 2000. The Pesticide Manual: A World Compendium. British Crop Protection Council, Farmham, Surrey. 1250 p Other sources.

(٦-٢) : الملاثـيون والدايمـثوات Malathion and Dimethoate : لقد تم تطويـر وتسـويق الملاثيون والدايمثوات في ١٩٥٢ ، ١٩٥١ على التوالي . يعتبر هذان المـركبان الجيـل الأول للفوسفات العضوية وبالرغم من ذلك فإن سميتهما على الثدييات منخفضـة بسـبب اخـتلاف التمثـيل فـي الحشـرات والثديـيات . لقـد توصل العالم R.D.O'Brien ومعاونـوه إلى معرفة سبب هذا الاختلاف (Krueger and O'Brien , 1959) . بالمقارنـة مع البديل الأكثر سمية ديميثون - إس - ميثايل كان يفضل استخدام الدايمـثوات لمكافحـة المن والأكاروسات بسبب السمية المنخفضة على الثدييات . مشتق الايـثل للديميثون - إس - ميثيل (ديميثون) أكثر سمية وهو الآن ممنوع من الاستخدام . الملاثـيون لـه سمية منخفضة على الثدييات ومن ثم فإنه قد يستخدم لمكافحة قمل الرأس. يلاحـظ أن هـذه المبـيدات تصبح أكثر سمية عند التخزين على درجات حرارة عالية أو لفتـرات طـويلة مـن التخزين بسبب تفاعلات تكوين المشابهات . بعض بيانات السمية الأساسية موضحة في الجدول (١٠-٥) .



التحولات التمثيلية المختلفة للدايمثوات في الثدييات

الدايمـثوات يتكسـر بواسـطة إنزيمات أميداز في كبد الثدييات حيث أنه ينشط إلى الأوكسـون فـي الحشرات . الدايمثوات يمكن أن يفقد سمية بواسطة إنزيمات جلوتاثيون ترانسفيريزيس أو تكوين المشابهات إلى مشتقات أكثر سمية بواسطة التسخين . ديميثون - إس - ميثيل يمثل إلى مركبات عالية السمية مثل ديميثون - ميثيل سلفوكسيد والسلفون في النباتات والحيوانات .

CH_3O / CH_3O > P(=O)—S—$CH_2CH_2SCH_2CH_3$ —[O]→ CH_3O / CH_3O > P(=O)—S—$CH_2CH_2S(=O)CH_2CH_3$ —[O]→ CH_3O / CH_3O > P(=O)—S—$CH_2CH_2S(=O)(=O)CH_2CH_3$

demeton-S-methyl

demeton-S-methyl sulfoxide and sulfone

Metabolism of demeton-S-methyl in animals and plants

CH_3O / CH_3O > P(=S)—S—$CHCOOC_2H_5$ / $CH_2COOC_2H_5$ (malathion) → CH_3O / CH_3O > P(=O)—S—$CHCOOC_2H_5$ / $CH_2COOC_2H_5$

malaoxon (main metabolite in insects)

malathion —(paraoxon, etc.)→ CH_3O / CH_3O > P(=S)—S—$CHCOOC_2H_5$ / CH_2COOH

malathionic acid (main metabolite in mammals)

(٦-٣) : نيريستوكسين Nereistoxin : نيريستوكسين عبارة عن توكسين ينتج بواسطة marine polychaete . المركب شديد السمية ولا يمكن أن يكون مبيد آمن ولكن عندما يدخل في جزيء أخر يصبح مفيد جداً .

bensultap

C_6H_5—S(=O)(=O)—SCH_2 / CH—N(CH_3)$_2$ / C_6H_5—S(=O)(=O)—SCH_2

cartap

$NH_2C(=O)SCH_2$ / CH—N(CH_3)$_2$ / $NH_2C(=O)SCH_2$

→ nereistoxin: 1,2-dithiolane—N(CH_3)$_2$

Nereistoxin is a cholinergic agonist.

A

abasia	عدم القدرة على المشى
abdomen	بطن ـ جوف
abdominal aorta	الاورطى البطنى
ablactation	الفطام
abnormal living embryo	الجنين الحى المشوه
abraded	مكشوط
abrasion	سحج ـ كشط
abscess	خراج
abscission inhibitor	مانع تكوين الخراج
abrasion	سحج ـ كشط
absorption	الامتصاص
absorption band	الحزام الماص
absorptive action	الفعل الامتصاصى
abundance	وفرة
acaricidal action	الفعل الابادى ضد الاكاروسات
acaricide	مبيد أكاروسى (حلم)
acceleration of maturation	اسراع النضج
acceptable daily intake (ADI)	الحد اليومى المسموح بتناوله
acceptable daily intake for man (ADI)	الحد اليومى المسموح للانسان بتناوله
accessory cause	السبب الثانوى
accidental residue	المخلفات العرضية
accuracy	دقة
acetate donor	مانح الخلات
acetamide	أسيتاميد
acidophile	محب للحموضة
acidosis	الحامضى (الحموضة)
acting point	نقطة التأثير
acting site	موضع التأثير
actinomyces	الاكتينوميسيس
activated carbon	الكربون المنشط
activated sludge	رواسب منشطة
activation	تنشيط
active ingredient (a.i.)	مادة فعالة
actual pesticide residue	المتبقى الفعلى من مخلفات المبيد
acute ingestion	التسمم الحاد عن طريق الفم
acute intoxication	التسمم الحاد

acute necrosis	النخر الموضعى الحاد
acute poisoning	التسمم الحاد
acute toxicity	السمية الحادة
adaptability	التكيف
addiction	ادمان
additive	اضافى
additive action	فعل اضافى
adenoma	ورم غدى
adenitis	التهاب الغدة اللمفية
adherence	التصاق ـ التحام
adhesive agent	مادة لاصقة
adhesion	الالتصاق
adipose tissue	نسيج دهنى
adipositas cordis	التهاب النسيج الشحمى
adjuvant	مادة اضافية
ad libitum	ارتجال ـ بحرية
adrenal cortex	قشرة الكلية
adrenal gland	غدة فوق الكلية
adult	بالغ
adulteration	مغشوش ـ زائف
aeration	تهوية
aerial application	التطبيق الجوى
aerobic	هوائى
aerosol	ايروسول
agar diffusion method	طريقة الانتشار فى الآجار
agar dilution method	طريقة التخفيف فى الآجار
agar gel electrophoresis	الفصل الكهربى بنظم الآجار الجيلاتينية
age difference	الاختلاف فى العمر
agglomerate	التكتل
aggregation	التجمع
agony	ألم مبرح
A/G ratio albumin/globulin ratio	نسبة الالبيومين للجلوبيولين
agricultural chemicals	الكيماويات الزراعية
agricultural chemicals of crop persistence	الكيماويات الزراعية الثابتة على المحاصيل
agricultural chemicals of soil persistence	الكيماويات الزراعية الثابتة فى التربة
agricultural chemicals of water pollution	الكيماويات الزراعية الملوثة للماء

English	Arabic
Agricultural Chemicals Regulation law	القانون المنظم للكيماويات الزراعيه
agrotechnical control	وسيلة تقنية المكافحة الزراعية
air elutriation	تنقية الهواء
air injection atomization	التذرية الهوائيه ــ التجزئ بالحقن الهوائى
air injection spray	الرش الجوى بالحقن الهوائى
airless atomization	التذرية اللاهوائية ــ التجزئ اللاهوائى
airless spray	الرش اللاهوائى
air pollution	تلوث الهواء
air quality standard	النوعية القياسية للهواء
algaecide	مبيد ضد الطحالب
allelopathy	المرض المشابه (المقارن)
alimental canal	القناة الغذائية
alimentary canal	القناة الهضمية
alkali flame thermionic detector (AFTD)	كشاف الايونات الحرارى ذو اللهب القلوى
alkaline phosphatase	الفوسفاتيز القلوى
alkalosis	التحلل القلوى
allelopathy	المرض المشابه (المقارن)
allergic inflammation	تاجج الحساسية
allergic reaction test	اختبار قياس الحساسية
allergic test	اختبار الحساسية
allopathic treatment	المعالجة الالوباثية
alteration	التبدل
alveoli pulmonis	الحويصلات الرئوية
amide linkage	رابطة الاميد
amount of residue	كمية المخلفات
amygdala	لوزة الحلق
anaerobic	لا هوائى
analogue	مشتق ــ نظير ــ متشابه
analysis of damage	تقدير او تحليل الضرر
anasarca	استسقاء عام
anatomy	علم التشريح
anatoxin	غير سام
anemia	فقر الدم
anergy	عدم التجاوب
anesthesia	فقدان الحس
anesthetize	يخدر
angioma	الورم الوعائى
angle of contact	زاوية التماس
angle of repose	زاوية السكون
angor in the breast	ضيق فى الصدر
anionic group	المجموعة الانيونية
anisocoria	عدم تساوى حجرات القلب
anorexia	فقد الشهية
annual life cycle	دورة الحياة السنوية
antagonism	التضاد
antenna	قرن الاستشعار
anterior commissure	الاتصال الامامى
anthrax	مرض الجمرة الخبيثة
antibiotic	مضاد حيوى
antibody	الجسم المضاد
anticaking agent	مادة مانعة للتعجن
anticonvulsive action	مادة مانعة للتشنج
antidote	ترياق
antifeedant	مادة مانعة للتغذية
antifugal activity	النشاط المضاد للفطريات
antigen	مولد المضاد
antimetabolite	مادة مضادة لعملية التمثيل
antitoxin	مضاد للسم
anti-wilting agent	مادة مانعة للذبول
anus	الشرج
aorta	الشريان الاورطى
apparent specific gravity	الكثافة النوعية الظاهرية
appetite	شهية الى الطعام
applicable concentration	التركيز المستخدم
applicable disease	المرض المستهدف
applicable insect pest	الحشرة المستهدفة
applicable weed	الحشيشة المستهدفة
application	التطبيق
application at paddy water inlet	المعاملة عند فتحة دخول مياه غمر الارز
application dosage	الجرعة المستخدمة
application height	ارتفاع التطبيق
application rate	معدل الاستعمال
application speed	سرعة التطبيق
application time	وقت التطبيق
application width	عرض التطبيق
appraisal	تقييم ــ تخمين
appressorium	ممص فطرى

aquatic herbicide	مبيد لمكافحه الحشائش المائيه
aquatic life	الحياه المائيه
aqueous solution	محلول مائى
aromatic ring	حلقة عطرية
arteriosclerosis	تصلب الشرايين
artery	شريان
ascites	الاستسقاء
asepsis	الطهارة
aseptic rearing	مطهر
aseptic suppuration	مطهر ضد التقيح
assay of residue	تقدير المخلفات
asthma	داء الربو
ataxia	الهرع ـ التخلج
atomization	الذرية (الترذيذ)
atony	وهن ـ ضعف
atrophy	الضمور
atropine	الاتروبين (مضاد التشنج)
attractancy	جذاب
attractant	مادة جاذبة
attracting action	الفعل الجاذب
attractiveness	جاذبية
autointoxication	تسمم ذاتى
autonomic nervous system function	الوظيفة اللا ارادية للجهاز العصبى
autopsy	تشريح الجثة
auxiliary substance	مادة مساعدة (اضافية)

B

background residue	المخلفات القديمه
bacteriolysis	حل البكتريا
bacteriolysin	محلل البكتريا
bacteriophage	ملتهم البكتريا
bacteriostatic action	كبح نمو البكتريا دون قتلها
baiting method	طريقة استخدام الطعوم
band treatment	المعاملة الحزامية (النطاقيه)
banding method	طريقة الحزام
bark treatment	معاملة القلف
basophil	الخلية القاعدية (من خلايا الدم البيضاء)
beagle dog (hound)	كلب صيد
behavior in soil	السلوك فى التربه
behavior pattern	اسلوب السلوك (نموذج)
beriberi	مرض ينشأ من نقص ثيامين ب (البربرى)
bezoars	ترياق
bias	انحياز
bicarbonate	بيكربونات
bile	الصفراء
bilirubin	البيليروبين
bio-active compound	مركب ذو نشاط حيوى
bioassay	اختبار التقييم الحيوى
biochemical examination	الفحص الحيوى الكيماوى
biochemical oxygen demand (BOD)	الاكسجين الحيوى الكيماوى المطلوب
biodegradable chemical	المركب الكيماوى القابل للانهيار الحيوى
biodegradation	الانهيار الحيوى
biological activity	النشاط الحيوى
biological assay method	طريقة التقييم الحيوى
biological breakdown	الهدم الحيوى
biological concentration	التركيز الحيوى
biological control	المكافحة الحيوية
biological control agent	وسيلة المكافحه الحيوية
biological magnification	التكبير الحيوى
biological treatment	المعاملة الحيوية
biosynthesis	التخليق الحيوى
biopsy	استئصال نسيج من الجسد الحى للفحص المجهرى
biotic pesticide	المبيد الحيوى
biotic potential	الاقتدار الحيوى
biotype	الطراز الأحيائى
birth rate	معدل الولادة
bladder	المثانة
bleeding	الادماء ـ النزف
blending	المزج ـ الدمج
blotch	بثرة ـ لطخة
blood level	مستوى الدم
blood urea nitrogen (BUN)	نتروجين يوريا الدم
bloom accelerator	مسرع الازهار
bloom regulating agent	مادة منظمة للازهار
blotch	بثرة ـ لطخة
body weight increase	زيادة وزن الجسم
boiling point	نقطة الغليان
bone marrow	نخاع العظام
borer	ثاقب

Bordeaux mixture	مزيج بوردو
bottom level	المستوى الادنى
bottom weed control	مكافحة حشائش الاعماق (القاع)
boundary science	علم محدود (محيط)
bowel	أحشاء
bradycardia	بطء القلب
brain	المخ
brain stem	ساق المخ
branchial respiration	التنفس الخيشومى
breakdown	التحطم
break of dormancy	كسر الخمول
broadcast treatment	المعاملة بالنثر
bronchitis	الالتهاب الشعبى
bronchus	شعبة القصبة الهوائية
brush killer	قاتل الافرع
bulk density	الكثافة الظاهرية
bulla	بثرة
by-product recovery	استرجاع المنتج الثانوى

C

caecum	المصران الاعور
caesarean section	العملية القيصرية
caking	التعجن
calf	عجل
calibration curve	منحنى المعايرة
calibration time	وقت المعايرة
callus	الجساة (الكللس)
cancer	السرطان
canine	كلبى ـ ناب
canker	قرحة
carbamate insecticide	مبيد كارباماتى
carbohydrate metabolism	تمثيل الكربوهيدرات
carbonization	الكربنة ـ التفحم
carcinogenicity	محدث للسرطان ـ السرطنة
carcinogens	مواد محدثة للسرطان
cardia	قلب
cardiac muscle	عضلات القلب
cardinal symptom	عرض قلبى
carnivora	آكلات اللحوم
carrier	مادة حاملة
cartilage	غضروف
cat	قط
cata-bolin	الايض الهدمى
cataract	السد ـ اعتام عدسة العين
catarrhal	نزلة ـ أزمة تنفسية
causative agent	عامل مسبب
cell fusion	اندماج الخلية ـ اندماج خلوى
cell infiltration	ترشيح خلوى (ترشح)
central nervous function	وظيفة عصبية مركزية
central nervous system	الجهاز العصبى المركزى
cerebrum (cerebral)	المخ
cerebral abscess	خراج فى المخ
cerebellum (cerebellar)	المخيخ
cervix uteri	عنق الرحم
chalazion	ورم ظفرى
charge-transfer complex	مركب ناقل الشحنة
chemical control	المكافحة الكيماوية
chemical decomposition	التحلل الكيماوى
chemical injury	الضرر الكيماوى
chemical name	الاسم الكيماوى
chemical or microbial transformation	التحول الكيماوى أو الميكروبى
chemical regulation	قواعد تنظيم خاصة بالمركب الكيماوى
chemosterilant	معقم كيماوى
chemotherapeutic index	دليل العلاج الكيماوى
chewing type	النوع القارض
chlorinated hydrocarbon	ايدروكربونات كلوريسيه
chlorine	الكلور
chlorosis	الشحوب اليخضورى (الأصفرار)
cholecystitis	التهاب المرارة
cholesteatoma	ورم شحمى فى الاذن الوسطى
cholesterol	كوليستيرول
cholinesterase	انزيم الكولين استريز
chondroma	الورم الغضروفى
chorion	المشيمة
choroid	مشيمى
chroid plexus	ضفيرة مشيمية
chromatid-type	نوع صبغى ـ نوع كروماتيدى
chromosomal aberration	شذوذ كروموسومى
chromosome-type	نوع كروموسومى
chronic intoxication	تسمم مزمن

chronic low level exposure	الحد الادنى للتعريض المزمن
chronic poisoning	التسمم المزمن
chronic toxicity	السمية المزمنة
cilia	أهداب
ciliary body	جسم هدبى
circulatory disturbance	خلل دورى
cirrhosis of the liver	التليف الكبدى
classification	تقسيم ـ تصنيف
clean-up	التنظيف ـ ازالة الشوائب
clinical symptom	الاعراض المرضية التشخيصية
clinical trial (study)	دراسة وملاحظة أعراض المرض
clone	رجفة ـ رعشة
coarse dust	مسحوق تعفير خشن
coefficient of selectivity	معامل الاختيارية
coefficient of viscosity	معامل اللزوجة
code misreading	شفرة خطأ مقروءة
cohesive force	قوة الالتصاق
cold perspiring	عرق بارد
collateral effect	تأثير مصاحب
collective control	مكافحة متجمعة
colon	القولون
coma	غيبوبة
combination	الخلط
combined application	التطبيق المشترك
common name	الاسم الشائع
common squirrel monkey	القرد السنجابى الشائع
compatibility	القابلية للخلط ـ التوافق
complement	ملحق ـ متمم
complement fixation reaction	تفاعل التثبيت المكمل
complication	تعقيد
compost	سماد بلدى
concentrate application	استخدام المركزات
concentration	تركيز
conception	حمل
conception rate	معدل الحمل
conditional acceptable daily intake	الحد اليومى المشروط المسموح بتناوله
conditioning	تكييف ـ تهيئة
congestion	احتقان
conglutination	الالتصاق
conidium	كونيدى
conjugation	الاقتران
conjunctive	رابط
conjunctivitis	التهاب الملتحمة
constipation	امساك
consolidation	الاندماج
contact angle	زاوية التماس
contact dermatitis	التهاب الجلد الموضعى
contact herbicide	مبيد حشائش موضعى
contact inhibition	التثبيط الموضعى
contact insecticide	مبيد حشرى ملامس
contact toxicity	السمية الموضعية
contamination	التلوث
continuous cropping	الاثمار المستمر
control by chemicals	المكافحة بالكيماويات
control effect	تأثير المكافحة
control of diseases and insect pests	مكافحة الآفات الحشرية والمرضية
conventional application	التطبيق التقليدى
convulsive seizure	نوبة تشنجية
cooperative control	المكافحة التعاونية
copulation	الجماع ـ التلقيح
cornea	قرنية العين
corneal ulcer	قرحة فى قرنية العين
coronary artery	الشريان التاجى
coronary insufficiency	قصور تاجى
coronary occlusion	انسداد تاجى
coronary sclerosis	تصلب تاجى
coronary vein	وريد تاجى
corpus callosum	الجسم الجاسىء فى المخ
corpuscle	جسيمة ـ خلية حية
corpus luteum	الجسم الاصفر فى المبيض
corrosion	تآكل
corrosive poison	سم يحدث التآكل
cortex	القشرة ـ اللحاء
cough	سعال
cramp	مغص حاد ـ طمث
criterion (criteria)	معيار
critical micelle concentration	التركيز الحرج للمادة ـ الغروية

English	العربية
critical period	الفترة الحرجة
crop persistent pesticide	مبيد ذو ثبات على المحاصيل
cropping system	نظام الزراعة
crop space application	معاملة بينية (بين النباتات)
cross-resistance	المقاومة المشتركة
cross sensitivity	الحساسية المشتركة
crust	الغلاف ـ القشرة الخارجية
cuffing	مقيد ـ مغلل
cultivation type	نوع الزراعة
culture	الاستنبات
curative effect	التأثير العلاجي
curative fungicide	مبيد فطري علاجي
cuticle	الجليد
cutis vera	جلد حقيقي
cyanosis	ازرقاق البشرة
cylinder-plate method	طريقة الطبق الاسطواني
cylinder-type granule	المادة الحبيبة الاسطوانية
cynomolgus monkey	نوع من القرود
cyst	مثانة (حوصلة)
cystitis	التهاب المثانة
cystoma	نوبة المثانة

D

English	العربية
daily consumption of food	الاستهلاك اليومي للطعام
damping-off	مرض الذبول
dead embryo	الجنين الميت
death rate	معدل الوفاة
decarboxylation	فقد مجموعة الكربوكسيل
decidua	الغشاء الساقط من الرحم
deciduoma	نوبة سقوط غشاء الرحم
decomposition	التحلل
decomposition product	ناتج التحلل
defecation	تصفية
deficiency symptom	أعراض نقص التغذية
defoliant	مسقط للأوراق
defoliator	مادة متخصصة لاسقاط الاوراق
deformity	مشوه ـ عاهة
degeneration	انحلال ـ فساد
degradation	انهيار
degradation and persistence curve	منحنى الانهيار والثبات
degradation product	ناتج الانهيار
degradative pathway	مسار الانهيار
dejecta	غائط ـ براز
delayed action	الفعل المتأخر
deleterious substance	مادة مؤذية ـ مادة ضارة
deletion	شطب ـ انشطاب
delivery	تحرير ـ توزيع
demarcation	الفرد ـ التمييز
dependence liability test	اختبار احتمال الاستجابة
deposit	الراسب ـ المادة المتخلفة
deposit distribution	توزيع الراسب
deposit efficiency	كفاءة الاستقرار للرواسب
deposition	الاستقرار
deposit ratio	معدل الترسيب
deposit spectrum	توزيع الراسب
depression	خفض ـ هبوط
derivative	مشتق ـ مادة ثانوية
dermal toxicity	تسمم الجلد
dermatitis	التهاب الجلد
desensitization	ضعف الحساسية
desiccant	مادة مجففة
desorption	الانفراد
desquamation	تقشير الجلد
detectable limit	الحد الممكن الكشف عنه
determination	تقدير
detoxication	فقد السمية
detoxication method	طريقة ازالة التسمم
detoxication therapy	علاج لازالة التسمم
development velocity	اللزوجة المتزايدة
diabetes mellitus	داء البول السكري
diagnosis	التشخيص
diagonal dibble treatment	معاملة الحفر القطرية المائلة
dialysis	الفصل الغشائي
diaphragm	الحجاب الحاجز
diarrhea	الاسهال
diencephalon	الدماغ المتوسط
dietary feeding	نظام تغذية معين
dietary level	مستوى التغذية الخاصة
diffusion	الانتشار
diffusion coefficient	معامل الانتشار

digestive canal — القناة الهضمية
digestive system — الجهاز الهضمى
diluent — مادة مخففة
dilution — تخفيف
dilution ratio — معدل التخفيف
dimer — مشطور ــ مزدوج
dipping method — طريقة النقع أو الغمر
direction for safe use of pesticide — تعليمات للاستخدام الآمن لمبيدات الافات
direction for use — تعليمات للاستخدام
disappearance curve — منحنى الاختفاء
discoloration — تغيير اللون
discriminating dosage — الجرعة المميزة
disease control — مكافحة المرض
disinfectant of stored fruit — مطهر للثمار المخزونة
dispersibility — التشتت ــ التفرق
dispersing agent — مادة مفرقة
dispersion — التشتت
disposal — التخلص من المخلفات
dissipation — تبديد
dissociation factor — عامل التفكك
distribution — توزيع
disturbances of function — اضطرابات وظيفية
diuretic — دواء مدر للبول
dizziness — دوار ــ دوخة
dominant lethal assay — تقييم حيوى لسيادة الموت
donator — مانح
dormancy — خمول ــ توقف النشاط
dormancy breaker — كاسر الخمول
dormant spray — الرش أثناء الخمول (توقف النشاط)
dosage — الجرعة
dosage-mortality curve — منحنى علاقة الموت بالجرعة
dosage-response curve — منحنى الاستجابة مع الجرعة
dose — الجرعة
dosis curativa — الجرعة العلاجية
dosis toxica — الجرعة السامة
drained application — معاملة المصارف (السحب)
dressing — تغطية التقاوى
drift — الانتشار بالرياح
drift hazard — خطر الانتشار بالرياح
driveling — سيولة اللعاب
dropping — تساقط
dropsy — داء الاستسقاء
drown — يغمر بالماء
drug allergy — الحساسية الناشئة عن الدواء
drug eruption — طفح جلدى ناشئ عن تعاطى الدواء
dryness in mouth — جفاف الفم
dual wavelength system 2 — نظام ذو طول موجى مزدوج
duodenum — المعى الاثنى عشر
dura mater — الأم الجافية
duration of exposure — دوام مدة التعريض
dust — مسحوق تعفير
dustability — القابلية للتعفير
dust coating — التغطية بمسحوق التعفير
dust diluent — مسحوق مخفف
dust formulation — تجهيز المسحوق
dusting — عملية التعفير
dwarf — التقزم
dye spray card (for ULV) — كارت استقبال قطرات الرش الملونة المتناهية فى الصغر
dyspepsia — سوء الهضم
dysphagia — عسر البلع
dyspnea — عسر التنفس

E

early death — الموت المبكر
early seeding — البذر المبكر
ecological system — النظام البيئى
economic injury level — مستوى الضرر الاقتصادى
ecosystem — النظام البيئى الشامل
ectasy — خارجى ــ نشوة ــ انجذاب
eczema — الاكزيما (مرض جلدى)
edema — الاستسقاء
effective swath width — عرض الممر المناسب (الفعال)
effect on next generation — التأثير على الجيل التالى
efficiency of food utilization — كفاءة الاستفادة من التغذية
electric charge — شحنة كهربية
electrocardiogram (ECG) — صورة كهربية لعمل القلب
electro-encephalogram (EEG) — صورة كهربية للدماغ
electron capture detector (ECD) — الكاشف الصائد للالكترونات

electron transport system	نظام نقل الالكترونات
electrophoresis	الهجرة الكهربية
elimination	ازالة
elution	ازاحة ـ تحريك
elutriation	ترويق
embolism	انسداد فى الوعاء الدموى
embolus	سدادة فى وعاء دموى
emergency control	مكافحة طارئة ـ مكافحة ضرورية
emission standards	معايير الانبعاث
emphysema	انتفاخ الرئة
emulsibility	القابلية للاستحلاب
emulsification	استحلاب
emulsifier	مادة مستحلبة
emulsifying agent	مادة تساعد على الاستحلاب
emulsion	مستحلب
endbrain	الدماغ الانتهائى
endocarditis	التهاب الشغاف
endocrine gland	الغدة الصماء
endometritis	التهاب بطانة الرحم
endometrium	بطانة الرحم
endotoxin	سم داخلى المنشأ
entire experimental period	فترة التجربة الكامله
environmental poisoning	التسمم البيئى
environmental contaimination	التلوث البيئى
environmental pollution	التلوث البيئى
environmental quality standard	قياسية نوعية البيئة
enzyme system	النظام الانزيمى
eosinocyte	خلايا قابلة للصبغ بالأيوسين
ephemeron	سريع الزوال
epidemiology	علم الاوبئة
epiphora	انهمار الدمع
episome	عناصر وراثية فى خلايا البكتريا
epithelioid cell	خلية طلائيه
epithelium	النسيج المبطن
epoxidation	فوق الاكسدة
erosion	تآكل
erythema	الحمامى ـ التهاب جلدى
erythirsm	حمرة
erythrocyte	الكرية الحمراء
eschar	ندبة (من أثر الحرق)
esophagus	المرىء
esterase	استريز (انزيمات تحلل الاسترات)
estimated dose	الجرعة المستنتجة
estimated human intake	كمية الغذاء المقدرة للانسان
euchromatin	صبغى حقيقى
eukaryote	ذوات النواة الحقيقية
eumycetes	الفطريات الحقيقية
evaporation	تبخير
excision repair	اصلاح الاستئصال
exciting cause	سبب الهياج
excreta	مبرزات الجسم (العرق ـ البول ...)
exotoxin	سم خارجى
experimental animal	حيوانات التجارب
explosiveness	انفجارى
exsanguination	استنزاف الدم
extensor	العضلة الباسطة
external residue	المخلفات الخارجية
external symptom	الاعراض الخارجية
extraction	الاستخلاص
extremely poisonous substance	مادة فى غاية السمية
extremity	اقصى درجات الحالة
extrinsic factor	عامل خارجى ـ عامل عرضى
exuviation	الانسلاخ
eye ball	مقلة العين
eye irritation	هياج العين

F

fascia	رباط
fasciculate	محزز
fatal dose	جرعة مميتة
fatty degeneration	تحلل الدهون
fatty liver	كبد دهنى (المتدهن)
favus	القرعة (القراع)
fauna	مجموعة الكائنات الحية
feeding deterrent	طارد أو مانع للتغذية
feeding stimulant	منشط للتغذية
female	انثى
femoral vein	وريد فخذى
fetal membrane	غشاء جنينى
fetus	جنين
fibrin	ليفين

English	Arabic
fibrinous	ليفى
fibroma	الورم الليفى
fibromyoma	ورم ليفى عضلى
fibrosis	التليف
fibrous transformation	التحول الليفى
field test	اختبار حقلى
field trial	تجربة حقلية
final body weight	وزن الجسم النهائى
final date of quality guarantee limit	الميعاد النهائى لضمان النوعية حد الضمان
fine granule	مادة محببة ناعمة (دقيقة)
fineness	النعومة
fish-toxicity	السمية على السمك
fit	نوبة مرض
flame ionization detector (FID)	كاشف الاشعال الأيونى
flame photometric detector (FPD)	كاشف الاشعال الضوئى (اللهب)
flame thermionic detector (FTD)	كاشف الاشعال الأيون حرارى
flocculation	تعجن ـ تلبد
flotation	طفو ـ تعويم
flowability	القابلية للانسياب
foamability	القابلية لتكوين الرغاوى
foamy	رغوى
focal	بؤرى
fogging	ضبابى
foliage application	المعاملة على المجموع الخضرى
foliar application	المعاملة على الاوراق
follicle	حوصلة
Food and Agriculture Organization (FAO)	منظمة الاغذية والزراعة
Food and Drug Administration (FDA)	ادارة الاغذية والادوية
food attractant	جاذب للتغذية
food chain	السلسلة الغذائية
food consumption	استهلاك الغذاء
food efficiency	كفاءة التغذية
food factor	عامل الغذاء
Food Hygiene Law	القانون الصحى الخاص بالطعام
food intake	الغذاء المتناول
Food Sanitation Law	القانون الصحى الخاص بالغذاء
forced ingestion	هضم اضطرارى
forceps	ملقط
forecast information	معلومات التنبؤ
forest pathology	علم امراض الغابات
formative action	الفعل التوليدى (التشكيلى)
formulation	مستحضر المبيد
forward mutation	طفرة مبكرة النضج
fraction	كسرة ـ جزء
frequency of use	تكرار الاستعمال
fruit bearing accelerator	مسرع الاثمار (الحمل)
fruit-drop regulator	منظم تساقط الثمار
fruit thinning agent	مادة مخففة للاثمار
fumigant	مدخن ـ مادة تدخين
fumigation	عملية التدخين
fungicidal action	الفعل ضد الفطريات
fungicidal activity	النشاط ضد الفطريات
fungicide	مبيد فطرى
fungilytic action	الفعل المحلل للفطر
fungus	الفطر
fungistatic action	ايقاف مؤقت للنمو الخضرى للفطر
furrow application	معاملة الجور
fused placenta	مشيمة مندمجة

G

English	Arabic
gall	صفراء ـ قرح جلدى
gall bladder	الحوصلة الصفراوية
ganglion cell	خلية عصبية (عقدية)
gangrene	الغنغرينا (الموات)
gastric irrigation	الغسيل المعدى
gastric lavage	غسيل معدى
gastritis	التهاب المعدة
gastrointestinal	معد معوى
gene therapy	العلاج الجينى
general action	الفعل العام
general behavior	السلوك العام
general principles governing the use of food additives	الاساسيات العامة المحددة لاستخدام المواد الاضافية فى الغذاء
general symptom	الفعل العام
general views	المناظر العامة
generation test	اختبار الجيل

genital organ	عضو تناسلى
germ-free animal	حيوان خالى من الجراثيم (لا جرثومى)
germ-free rearing	تربية خالية من الجراثيم (لا جرثومية)
germ tube	انبوبة انبات جرثومية
germinating accelerator	مسرع للانبات
germinating inhibitor	مثبط للانبات
germination	الانبات
gestation period	فترة الحمل
gingivitis	التهاب اللثة
gizzard	القانصة
global ecosystem	النظام البيئى الشامل
glomerulonephritis	التهاب الكبيبات
glomerulus	كبيبة
glossitis	التهاب اللسان
glucose	جلوكوز
glume	العصافة ــ القنابة
glutamic oxaloacetic transaminase (GOT)	جلوتاميك اوكسالو استيك ترانس امينيز
glutamic pyruvic transaminase (GPT)	جلوتاميك بيروفيك ترانس امينيز
glycogen	جليكوجين
good agricultural practice	تدريب زراعى جيد
good agricultural use	استخدام زراعى جيد
gramineae	نجيلى ــ عشبى
granulating	يحبب
granulating by coating method	يحبب بطريقة التغليف
granulating by wetting method	يحبب بالطريقة المبتلة
granulation	التحبب
granulation tissue	نسيج محبب
granule	مادة محببة
granule application	استخدام المحببات
granulocyte	خلية حبيبية
granuloma	الورم الحبيبى
gray matter	مادة الدماغ السنجابية
greater omentum	غشاء امعاء شحمى كبير
greenhouse test	اختبار فى الصوب
gregarious insect	حشرة رحالة
grinding	يطحن ــ مطحون
gross examination	فحص شامل
gross observation	ملاحظة شاملة
ground application	استخدام ارضى
growth curve	منحنى النمو
growth inhibition of flower stalk	مثبط لنمو سويقة الزهرة
growth inhibitor	مثبط للنمو
growth retardant	مؤخر للنمو
guarantee limit	حد الضمان
guideline	الدليل
guinea-pig	خنزير غينيا
gumma	التورم الصمغى

H

haemolysis	تحلل كرات الدم
haemosiderin	حديد الدم (هيموسيدرين)
half-life interval	نصف فترة الحياة
half-value period	نصف فترة القيمة
hamster	الهمستر (حيوان من القوارض)
hardness	الصلابة
hatchability	الفقس
haustorium	ممص النباتات الطفيلية
have a rash	عنده طفح جلدى مؤقت
headache	صداع
heading date	تاريخ عنوانى (تاريخ لا مبنى)
healing	التئام ــ اندمال
heart	قلب
heartburn	اللذع ــ حرقة فى فم المعدة
hemangioma	ورم عرقى دموى
hematocrit (HCT)	راسب دموى (هيماتوكريت) (محتويات خلوية فى الدم)
hematological finding	نتيجة مكونات الدم
hematological values	قيم مكونات الدم
hematologic finding	نتيجة مكونات الدم
hematology	مبحث الدم
hematoma	ورم دموى
hematopoietic tissue	نسيج مكون الدم
hematoxin	توكسين دموى ــ زيفان دموى
hemoglobin	هيموجلوبين ــ خضاب الدم
hemolysin	مادة تسبب انحلال الدم
hemolysis	انحلال الدم (زوال الخضاب)
hemorrhage	نزف رئوى وافر
hemorrhagic	نزفى
hepatic function	وظيفة كبدية

hepatitis	التهاب الكبد
herbicidal action	الفعل ضد الحشائش
herbicidal activity	النشاط ضد الحشائش
herbicide	مبيد حشائش
heterochromatin	تباين اللون (هتيروكروماتين)
high temperature incineration	الحرق فى درجات الحرارة العالية
high tonic glucose solution	محلول جلوكوز عالى التوتر (التركيز)
highly resistant	عالى المقاومة
high volume application	الرش بالحجم الكبير
Hill reaction	تفاعل "هيل" الخاص بالبناء الضوئى
histopathology	علم أمراض الانسجة
hole treatment	معاملة الحفر الموضعية
hordeolum	شعيرة الجفن
hormone	هورمون
host mediated assay	اختبار تقييم العائل الوسيط
host-parasite relationship	العلاقة بين العائل والطفيل
hydrolysate	متحلل بالماء (هيدروليزات)
hydrolytic cleavage	انقسام ناتج عن الانحلال المائى
hydride ion	أيون الايدريد
hydrolysis	التحلل المائى
hydrophile-lipophil balance	التوازن المائى الدهنى
hydrophilic property	صفات حب الماء
hydrophobic property	صفات حب الدهون
hydrops	استسقاء
hydrothorax	استسقاء الصدر
hydroxylation	الهيدروكسلة
hydroxy group	مجموعة الايدروكسيل
hyperemia	تبيغ ــ احتقان
hyperergy	فرط الحساسية
hyperplasia	فرط التكون
hypersensitiveness	فرط الحساسية
hypertention	فرط التوتر
hypertrophy	فرط النمو ــ تضخم
hypoergy	ضعف التجاوب
hypofunction	ضعف النشاط
hypoglycemic state	حالة نقص سكر الدم
hypophysis	النخامية
hypotension	انخفاض ضغط الدم

I

icterus	يرقان ــ صفار
identification	تعريف
idiocrasis	انفعال ذاتى
idiosyncrasy	استعداد ذاتى
ileum	اللفائفى
ilium	الحرقفة
immediate action	الفعل الفورى
immunity	مناعة
imperfect stage	طور ناقص
impurity	شوائب ــ عدم نظافة
inactivation	تعطيل النشاط
incidence	حدوث ــ ورود
incision	شق ــ قطع
inconsequential intake	تعطيل التناول المتتابع
incoordination	عدم التناسق
incorporation	اندماج ــ انضمام
increase of blood pressure	زيادة ضغط الدم
increase of body temperature	زيادة حرارة الجسم
indication on label	تعليمات على البطاقة
induction	تأثير ــ استدلال
inert	خامل
inert ingredient	مادة خاملة
infarct	احتشاء ــ انسداد نكروزى
infection cycle	دورة العدوى
infiltrate	يرشح ــ رشاحة
inflammability	قابل للالتهاب
ingestion	ابتلاع
inhalation	انشاق ــ شهيق
inhalation toxicity	السمية عن طريق لاستنشاق
inhibition	تثبيط
inhibition of auxiliary bud sprouting	تثبيط خروج البراعم الجانبية
inhibition of electron transfer	تثبيط انتقال الالكترونات
initial body weight	وزن الجسم الابتدائى
initiation factor	عامل البداية
injection	حقن
injection method	طريقة الحقن
injection rate	معدل الحقن
inoculation	تلقيح ــ تطعيم

Contact dermatitis	التهاب الجلد الموضعى
Contact herbicide	مبيد حشائش موضعى
Contact inhibition	التثبيط الموضعى
Contact insecticide	مبيد حشرى ملامس
Contact toxicity	السمية الموضعية
Contamination	التلوث
Continuous cropping	الإثمار المستمر
Control by chemicals	المكافحة بالكيماويات
Control effect	تأثير المكافحة
Control of diseases and insect pests	مكافحة الآفات الحشرية والمرضية
Conventional application	التطبيق التقليدى
Convulsive seizure	نوبة تشنجية
Cooperative control	المكافحة التعاونية
Copulation	الجماع – التلقيح
Cornea	قرنية العين
Corneal ulcer	قرحة فى قرنية العين
Coronary artery	الشريان التاجى
Coronary artery	قصور تاجى
Coronary occlusion	انسداد تاجى
Coronary sclerosis	تصلب تاجى
Coronary vein	وريد تاجى
Corpus callosum	الجسم الجاسىء فى المخ
Corpuscle	جسيمة – خلية حية
Corpus luteum	الجسم الأصفر فىالمبيض
Corrosion	تآكل
Corrosive poison	سم يحدث التآكل
Cortex	الضرة – اللحاء
Cough	سعال
Cramp	مغص حاد – طمث
Criterion (criteria)	معيار
Critical micelle concentration	التركيز الحرج للمادة شبه الغروية
Critical period	الفترة الحرجة
Crop persistent pesticide	مبيد ذو ثبات على المحاصيل

irregular-type granule	محببات غير منتظمة
irrigation	الري
irritability to skin	سرعة الاثارة للجلد
irritable	قابل للتنبه (الاثارة)
ischaemia	فاقة دموية ـ احتباسية
isolation	عزل
isomer	متشابه
isomerization	التشابه
isozyme	الانزيمات المتشابهة
isthmus	برزخ
itchy	جربان
-itis	التهاب (مرض)

J

jaundice	يرقان
jejunum	المعى الصائم
joint	مفصل
joint action	الفعل المشترك

K

keratin	كيراتين ـ مادة قرنية
keratitis	التهاب القرنية
ketone body	جسم كيتونى
kind name	اسم النوع
kidney	كلية
kidney damage	تلف الكلية
Kuderna-danish evaporative concentrator	جهاز تبخير لتركيز المستخلصات
kyphosis	الحدب

L

labelling requirement	متطلبات البطاقة
laboratory test	اختبار معملى
labored respiration	تنفس صناعى
lachrymal gland	الغدة الدمعية
lacrimation	تدمع
lagoon	بحيرة ضحلة
lamella	صفيحة ـ رقيقة ـ شريحة
landfill	اليابسة
large intestine	المعى الغليظ
larvicide	مبيد ضد اليرقات
larynx	الحنجرة
late death	موت متأخر
late seedling	زراعة متأخرة

innocuous	عديم الأذى
inorganic pesticide	مبيد غير عضوى
insecticidal action	الفعل الابادى ضد الحشرات
insecticidal activity	النشاط الابادى ضد الحشرات
insecticide	مبيد حشرى
insect pest control	مكافحة آفة حشرية
insect transmission	انتقال بالحشرات
insignificant intake	تناول غير مؤثر
in situ	فى موضعه
insulin	انسولين
intact skin	جلد سليم
integrated control (of pest)	مكافحة متكاملة للآفات
inter-genera selectivity	اختيارية بين الاجناس
integument	جليد ـ غشاء
integumentum commune	الجلد
intermediate metabolite	ناتج تمثيل وسيط
intermediate resistance	مقاومة وسطية
internal residue	بقايا داخلية
internal standard	مادة قياسية داخلية
internal symptom	أعراض داخلية
international plant quarantine	حجر زراعى دولى
interstitial	خلالى
intestinal flora	كائنات المعى النباتية
intestine	معى
intoxication	انسمام
intracranial	داخل الجمجمة
intramuscular injection	حقن فى العضل
intraperitoneal injection	حقن فى البريتون
intravenous injection	حقن فى الوريد
intrinsic factor	عامل داخلى
inversion	انقلاب
invertebrate	لا فقارى
in vitro	خارج الانسجة الحية (فى الانابيب)
in vitro metabolic activation assay	تقدير النشاط التمثيلى خارج الجسم
in vivo	فى الجسم الحى
involution	انتكاس
ion exchange	تبادل أيونى
ionophores	استشراد أيونى
iris	الحدقة ـ القزحية
irradiation	تشعيع

latent period	الفترة المتأخرة
latent poisoning	تسمم متأخر
LDH = lactic dehydrogenase	لاكتيك ديهيدروجينيز
leaching	التسرب ــ الترشيح
leakage	التسرب
leiomyoma	ورم عضلي
lesion	ضرر
lethal concentration	تركيز قاتل
lethal dosage	جرعة قاتلة
lethal dose 50 (LD_{50})	الجرعة النصفية القاتلة (ج ق ٥٠)
lethal synthesis	تخليق مميت
leptospirosis	داء اللولبية النحيفة
leucocyte	الكرية البيضاء
leukemia	لوكيميا ــ ابيضاض الدم
leukopenia	نقص كريات الدم البيضاء
life cycle	دورة الحياة
life-span toxicity study	دراسة السمية مدى الحياة
lifetime toxicity study	دراسة السمية خلال فترة الحياة
ligament	الرباط الاضافي
lime sulfur	الجيرو الكبريت
limit of detectability	حد القياس
limit of detection	حد الكشف
limit of sensitivity	حد الحساسية
linkage	ارتباط
lipid tissue	نسيج دهني
lipoma	ورم دهني
lipophilic property	صفات الحب للدهون
liquid formulation	مستحضر سائل
liquid medium	وسط سائل
litter size	حجم البطن
liver	كبد
liver cirrhosis	تليف الكبد
livid	شاحبة (مزرق اللون)
local action	الفعل الموضعي
local irritation test	اختبار الهياج الموضعي
local views	مناظر محلية
logarithmic phase	طور لوغاريتمي
longitudinal coverage	تغطية طولية
long-term toxicity test	سمية طويلة الامد
lordosis	البزخ ــ (إنحناء العمود الفقرى للأمام)
low volume application	الرش بالحجم القليل
lumbar	قطني
lumpiness	بدبن
lung	رئة
lutein cell	خلية الجسم الاصفر
luteinization	خروج البويضة من الغلاف
lymphangioma	ورم وعائي ليمفاوى
lymphnode	عقدة ليمفاوية
lymphocyte	خلية ليمفاوية
lytic reaction	تفاعل انحلالي
M	
maceration	نقع ــ تعطين
machine oil	زيت ماكينات
macroscopic observation	ملاحظات عينية
main cause	المسبب الرئيسي
main effect	التأثير الرئيسي
main stem	الساق الرئيسية
male	ذكر
malformation	تشوه
malignancy	ورم خبيث
mammal	ثديي
mammary gland	غدة ثديية
masking	محتجب ــ احتجاب
mass transfer	انتقال الكتلة
maximal dose	الجرعة القصوى
maximum allowable concentration (MAC)	أقصى تركيز مسموح به
maximum no-effect level (MNL)	اقصى مستوى عديم الاثر
maximum safety level	اقصى حد أمان
maximum tolerated dose	اقصى جرعة يمكن تحملها
mean corpuscular hemoglobin (MCH)	متوسط كريات الهيموجلوبين
mean corpuscular volume (MCV)	متوسط حجم الكريات
mean diametor	متوسط القطر
median knock-down time KT_{50}	نصف الوقت اللازم لحدوث الصرع
median lethal concentration (LC_{50})	نصف التركيز القاتل (ت ق ٥٠)

median lethal dose (LD_{50})	الجرعة القاتلة النصفية (ج ق ٥٠)
median tolerance limit	نصف الحد المسموح به
medial tolerated limit (TLM)	نصف الحد الممكن تحمله
mediastinum	المنصف
medicine	دواء (علم الطب)
medulla	النخاع (اللب)
medulla oblongata	النخاع المستطيل
medulla spinalis	النخاع الشوكى
medura	النخاع
medura oblongata	النخاع المستطيل
melanoma	ورم قتامينى
melting point	نقطة الانصهار
membrane damage	تحطم الغشاء
mesenchyme	النسيج الاوسط
mesentery	المساريقا
mesoderm	الطبقة المتوسطة
metabolic antagonist	مضاد أيضى
metabolic product	ناتج أيضى (ناتج تمثيلى)
metabolism	التمثيل (الايض)
metabolite	ناتج تمثيلى
metachromasia	تبدل التلوين الاصطباغى
metamyelocyte	ما وراء الخلية النخاعية
metaplasia	التبدل الكامل (التنسج)
metastasis	انبثاث
meteorism	تطبل البطن
methanogenic bacterium	بكتريا مولدة الميثان
method of multiplying the peak height by the half-wide	طريقة ضرب ارتفاع قمة المنحنى فى نصف العرض
methylation	المعالجة بالميثيل
micelle	تجمعات جزيئية (ميسيل)
microbe	ميكروب ـ جرثوم
microbial control	المكافحة الميكروبية
microbial decomposition	الانحلال الميكروبى
microbial insecticide	مبيد حشرى ميكروبى
microbial pesticide	مبيد آفات ميكروبى
microcoulometric detector	كشاف كهربى دقيق
micro-meterology	الارصاد الدقيقة
microscopic examination	فحص ميكروسكوبى
microsome	ميكروسوم
midbrain	الدماغ المتوسط
midrib	الضلع الاوسط
mild case	حالة معتدلة (غير حادة)
minimal medium	البيئة الدنيا
minimum days from last application to harvst or feeding	أقل فترة فى نهاية التطبيق الحقلى حتى الحصاد أو التغذية
minimum detectable amount	أقل كمية يمكن تقديرها
minimum inhibitory concentration (MIC)	أقل تركيز يحدث تثبيط
minimum lethal dose	أقل جرعة مميتة
minimum toxic level	أقل مستوى سام
miosis	انقسام منصف
miscoding	يخطىء فى الشفرة
mist spray	رش على صورة رذاذ
mist spraying	رش الرذاذ
miticidal action	الفعل ضد الاكاروسات
miticide	مبيد اكاروسى
mitochondria	ميتوكوندريا (الحبيبات الخيطية)
mixed infection	عدوى مختلطة
mixing	خلط
mixture	مخلوط
mixture of pesticide and fertilizer	مخلوط المبيد مع السماد
mode of action	طريقة أو كيفية الفعل
moderate case	حالة متوسطة
moist chamber	حجرة رطبة
moisture content	محتوى الرطوبة
molecular weight	الوزن الجزيئى
monitoring	تحذير ـ ارشاد ـ تنبيه
monkey	قرد
monocyte	كرية موحدة النواة
monosporous culture	مزرعة وحيدة الجراثيم
monstrosity	المسخ
moribund	محتضر (مشرف على الموت)
mortality	موت
motility	حراك
motoric paralysis	شلل حركى
mouse	فأر
movement in soil	التحرك فى التربة
mucosa	الغشاء المخاطى (الطبقة المخاطية)
mucous membrane	الغشاء المخاطى

mulching	المهاد
multiple resistance	مقاومة متعددة
muscle	عضلة
muscle fibre	ليفة عضلية
mutagenesis	التبدل الخلقي ـ طفرى
mutagenic	مسبب التحول الخلقي
mutagenicity	التحولية ـ التبدلية
mutation frequency	مرات التحول
mycelium	الغصن الخاص بالفطر
mycoplasma	الميكوبلازما
mydriasis	اتساع الحدقة
myocardial infarction	الذبحة القلبية
myocardium	عضلة القلب
myoma	ورم عضلي النسيج
myositis	التهاب عضلي
myxoma	ورم مخاطي

N

National Council of Pharmacy	المجلس القومي للصيدلة
natural enemy	العدو الطبيعي
natural insecticide	المبيد الحشري الطبيعي
natural pesticide	مبيد آفات طبيعي
nature conservation	صيانة الطبيعة
nausea	غثيان ـ دوار
necrosis	التنكرز ـ موت موضعي
necropsy = autopsy	تشريح الجثة بعد الوفاة
necropsy finding	نتيجة تشريح الجثة
negatively correlated cross-resistance	الارتباط السالب للمقاومة المشتركة
negligible intake	التعاطي غير المؤثر
nematicidal action	الفعل النيماتودي
nematicide	مبيد نيماتودا
neoplasm	ورم
nephritis	التهاب الكلية
nephrosis	النفرور (داء كلوى)
nervous system	جهاز عصبي
neuroblastoma	الورم العصبي
neuromuscular poison	سم عصبي عضلي
neurotoxin	توكسين الاعصاب
neutrocyte	خلية متعادلة
neutrophil	كرية بيضاء مصبوغة بالاصباغ المتعادلة
nicht befund (N.B.)	. بدون تعليق (ملاحظة)
ninth decile of consumption	. تسعة اعشار الاستهلاك
no effect level	المستوى عديم الأثر
no ill-effect level	المستوى عديم التأثير المرضي
noma	التهاب الفم العفنى
non-biological degradation	انهيار غير حيوي
non effect level	مستوى عديم التأثير
normal value	القيمة العادية
noxious gass	غاز ضار بالصحة
nucleophilic reaction	تفاعل محب للنواة
nuisance threshold	حد الازعاج
numb libs	فاقد الحس
nursery bed test	اختبار المشتل
number of generation	عدد الاجيال
nursing period	فترة الشتل ـ فترة الحضانة
nursing rate	معدل الشتل (الحضانة)
nutritional requirement	المتطلبات الغذائية
nystagmus	الرأرأة ـ تذبذب المقلتين

O

objective sample	العينة المستهدفة
obligate parasite	طفيل اجباري
occult blood	دم مستتر
occupational poisoning	تسمم مهني
official testing methods for agricultural chemicals	طرق الاختبارات الرسمية للكيماويات الزراعية
off-flavor	غير مقبول الطعم
oil dropping method	طريقة تساقط الزيت
oil solution	محلول زيتي
onset of disease	بداية المرض
optic nerve	عصب بصري
optic vesicle	حويصلة بصرية
oral administration	المعاملة عن طريق الفم
oral toxicity	السمية عن طريق الفم
ordinary substance	مادة عادية
organ affinity	التوافق العضوي
organ-body weight ratio	النسبة بين وزن العضو والجسم
organotrophy	انحياز عضوي
organ weight	وزن العضو
os	عظم
osteoma	عظامة (ورم عظمي)

osteomyelitis	التهاب مطع العظم
ostiole	فتحة ــ ثغرة
ostium	الفتحة
outbreak	انفجار (اصابة شديدة)
ovary	مبيض
overall application	تطبيق شامل
overall treatment	معاملة شاملة
ovicidal action	الفعل السام ضد البيض
ovicide	مبيد ضد البيض
oviposition	وضع البيض
oxidation	الأكسدة
oxidant	مادة مؤكسدة
ozonosphere	الطبقة الاوزونية

P

painting	دهان ــ طلاء
palpitation	خفقان القلب بسرعة
palsy of nerves	شلل الاعصاب
pancreas	بنكرياس
pancreatitis	التهاب البنكرياس
paper chromatography	الفصل الكروماتوجرافي الورقي
paralysis	شلل
parasecretion	فرط الافراز
parasitic wasp	دبور متطفل
parasympathetic nervous system	الجهاز العصبي الباراسمبثاوي
parenchyma	البرنشيمة ــ النسيج الحشوي
parent compound	مركب اساسي
paresthesia	تشويش الحس
particle size	حجم الجسيم
particle size distribution	توزيع حجوم الجسمات
particulate matter	مادة متميزة من الدقائق
parturition rate	معدل الولادة
PAS reaction	تفاعل ب أ س
paste	معجون (عجينة)
pathological finding	الظواهر المرضية
pathological physiology	فسيولوجيا الامراض
pelage	شعر البدن
pelvis	الحوض
penetration	نفاذية
perichondrium	حول الغضروف
periodic acid-methenamine (PAM)	ميثانامين حمض البيرايوديك
periodicity	دورية
period of half decay	نصف فترة الفساد
period of prohibited use	فترة منع الاستخدام
periosteum	غشاء يكسو العظام
peripheral nervous system	الجهاز العصبي الطرفي
peritoneal cavity	التجويف البريتوني
peritoneum	البريتون
peritonitis	التهاب البريتون
permissible level	الحد المسموح به
pernicious	خبيث ــ مميت
per se	بذاته ــ جوهريا
per os (p.o.)	عن طريق الفم
persistence in crop	الثبات داخل النبات
persistent toxicity	السمية الدائمة
pest control	مكافحة الآفات
pesticide for soil treatment	مبيد آفات لمعاملة التربة
pesticide for submerged application	مبيد آفات لمعاملات الارض المغمورة بالماء
pesticide pollution	التلوث بالمبيدات
pesticide poisoning	التسمم بالمبيدات
pesticide residue	مخلفات المبيدات
pesticide residue analysis	تحليل مخلفات المبيد
petroleum oil	زيت بترولي
phagocytosis	ابتلاع ــ بلعمة
pharmacological action	الفعل الدوائي
pharmacological antagonist	تضاد دوائي
pharynx	البلعوم
phenobarbital	الفينوباربيتال
phenolsulfonphthalein excretion (PSP)	اخراج الفينول سلفونافثالين
pheromone	جاذب جنسي (الفورمون)
photoactivation	تنشيط ضوئي
photoalteration	تعديل ضوئي
photochemistry	الكيمياء الضوئية
photodecomposition	انحلال ضوئي
photoisomerization	تشابه ضوئي
photolysis	انحلال بالضوء
photonucleophilic displacement	احلال ضوئي محب للنواة
photophosphorylation system	نظام الفسفرة الضوئية

English	Arabic
photoreduction	اختزال ضوئى
photosynthesis	تخليق أو بناء ضوئى
physiological active substance	مادة نشطة فسيولوجيا
phytoalexin	الكسين نباتى ـ مادة مهلكة للبكتريا
pia mater	الأم الحنون
pigmentation	تخضب ـ تصبغ
piloerection	انتصاب الشعر
pine resin mixture	مخلوط راتنجات الصنوبر
pituitary	نخامى
placenta	المشيمة
plant foot application	تطبيق تحت النبات
plant growth regulator	منظم نمو نباتى
plant protection	وقاية نبات
plant husbandry	مرقد النبات
Plant Protection Law	قانون وقاية النبات
plant quarantine	حجر زراعى
plasma	البلازما
plasma clot	جلطة البلازما
plasmid	بلازميد
plasmolysis	انحلال البلازما
platelet	صفيحة (من الدم)
pleura	غشاء البلورا
pleurisy	التهاب البلورا
plica	ثنية
pneumonia	التهاب الرئة
point mutation	طفرة موضعية
poison	سم
poison bait	طعم سام
poison bait box	صندوق الطعم السام
poison bait method	طريقة الطعم السام
poisoning diagnosis	تشخيص التسمم
poisoning from agricultural chemicals	التسمم من الكيماويات الزراعية.
poisoning mechanism	ميكانيكية التسمم
poisonous bait	طعم سام
poisonous substance	مادة مسممة
pollution	تلوث
pollution control	مكافحة التلوث
pollution-free pesticide	مبيد آفات لا يحدث تلوث
polymerization	البلمرة (تضاعف الاصل)
polyxeny	. بوليكسينى (متعدد التطفل)
pons	جسر (المخيخ)
portalvein	وريد بابى
potassium efflux	تدفق البوتاسيوم
potentiated toxicity	سمية كامنة
potentiation	تقوية الفعل السام
pot test	اختبار الأصص
poultry	الداجنة ـ الفراخ
practical residue limit	حد المخلفات العملى
preanalysis=clean-up	التنظيف من الشوائب قبل التحليل
precision	بالغ الدقة
preclinical experiment	تجربة تجرى قبل اعطاء العلاج الطبى
precursor	سابقة ـ البشير
predisposition	تاهب ـ استعداد
pre-(post-) emergence application	معاملة قبل أو بعد الانبات
pregnancy rate	معدل الحمل (الحبل)
pregnancy term	نوع الحمل
pregnant	حامل ـ حبلى
pre-(post-) harvest application	المعاملة قبل او بعد الحصاد
preharvest interval	فترة ما قبل الحصاد
preharvest use	استخدام ما قبل الحصاد
preimplantation loss	الفقد قبل الزراعة (العرس)
premature beat	دقة غير كاملة
prenatal method	طريقة قبل الولادة
pre-(post-) planting application	طريقة المعاملة قبل أو بعد الغرس
preservative	مادة حافظة
pre-(post-) sowing application	المعاملة قبل او بعد البذر
pre-(post-) transplanting herbicide	مبيد حشائش قبل أو بعد الشتل
preventive effect	تأثير وقائى
preventive application	المعاملة الوقائية
preventive fungicide	مبيد فطرى وقائى
preventive value	الكفاءة الوقائية
primary emission	انبعاث أولى
primary shock	صدمة أولية
primer effect	تأثير أولى

rash	طفح جلدى
rat	فأر
rate constant	ثابت المعدل
recombination	اعاده الاتحاد
recombination repair	اعادة الاتحاد بهدف التصحيح
recommendation for pest control	توصيات مكافحة الآفات
recommended concentration	التركيز الموصى به
Rec's assay	اختبار ركس
recovery	استرجاع
rectum	المستقيم
recurrence	عودة (تكرار)
red blood cell (RBC)	كرية دموية حمراء
reduced film method	طريقة الفيلم المختزل
reflex	فعل انعكاسى
redness	احمرار
registration	تسجيل
regulation codes	شعرات التنظيم
regulator gene	جين منظم
reinjection	اعادة الحقن
reisolation	اعاده العزل
related substance	مادة شبيهة
releasing factor	عامل الانفراج
remedy	علاج (دواء)
remote action	الفعل البعيد
renal cortex	قشرة الكلية
renal tubule	أنابيب ناقلة كلوية
repeated application	معاملة متكررة
repellency	طارد
repellent	مادة طاردة
repellent action	الفعل الطارد
reproducibility	تكرار حدوث الظاهرة تحت نفس الظروف
reproduction study	دراسة التكاثر
residual activity	النشاط الباقى للمخلفات
residual effectiveness	الفاعلية الباقية للمخلفات
residual flavor	الطعم المتخلف
residual persistence	ثبات المخلفات
residual property	صفات المخلفات
residual toxicity	سمية المخلفات
residue	مخلفات
residue analysis	تحليل المخلفات

principal action	الفعل الاساسى
probable safe intake for man (PSI)	حد الامان المحتمل عن طريق التناول مع الطعام
probit analysis	تحليل الاحتمالات الاحصائى
proctitis	التهاب المستقيم
proliferation	تشعب (تكاثر)
prolonged action	الفعل طويل الاثر
pronase	البرونيز
propellant	غاز دافع فى الايروسولات
proper timing for application	التوقيت المناسب للطلى
prostate	غدة البروستاتا
protective fungicide	مبيد فطرى وقائى
protective value	القيمة الوقائية
protoplasmic poison	سم بروتوبلازمى
provisional standard	القياسية المؤقتة
proximate carcinogen	مادة ذات احتمال تأثير سرطانى
public complaints	شكاوى عامة
pulp	لب
puls	نبض
pupil	انسان العين
purity	نقاوة
purulent	متقيح
pus	قيح (صديد)
pyelonephritis	التهاب الكلية وحوضها
pylorus	فتحة البواب

Q

quadriradial	رباعى الاقطار
quick action	الفعل السريع

R

rabies	السعار (الكلب)
rabbit	أرنب
radioactive material	مادة ذات نشاط اشعاعى
radioactive wastes	مخلفات الاشعاع
radioactivity	النشاط الاشعاعى
radioautography	صورة واشعاعية ذاتية
radiotracer	كاشف الآثار الاشعاعية
Raily's phenomenon	ظاهرة رالى
range-finding feeding study	دراسة مدى التغذية
rapid action	الفعل السريع

English	Arabic
respiratory and cardio-vascular system	الجهاز التنفسى والقلب وعائى
respiratory system	الجهاز التنفسى
resistance	المقاومه
resistant variety	صنف مقاوم
retardation of maturation	تأخير النضج
retention time	الوقت اللازم لظهور قمة منحنى المركب عند التحليل (وقت الاحتفاظ)
retina	الشبكية
retouching application	معاملة مسحقة
reuse	اعاده استعمال
reverse osmosis	الاسموزيه المعكوسة
reversible	معكوس (مقلوب)
Rf value	قيمة معدل الانسياب
rhabdomyoma	ورم العضلة المخططة
rhesus monkey	قرد هندى صغير الذيل
ribs	ضلوع
ridge application	معامله الحواف
right crop for right land	المحصول المناسب فى الارض المناسبة
ripening period	فترة النضج
RL_{50}=median residue-life-period	نصف فترة البقاء
rodent control	مكافحه القوارض
rodentia	رتبه القوارض
rodenticide	مبيد لمكافحه القوارض
rooting accelerator	مسرع تكوين الجذور
rosin mixture	مخلوط القلفونيه
row treatment	معامله الخطوط
run-off	الساقط ـ الجريان

S

English	Arabic
safety agricultural use	الاستخدام الزراعى الامن
safety evaluation	تقييم الأمان
safety factor	عامل الأمان
safety margin	حد الأمان
salivary gland	الغدة اللعابيه
salivation	الريالة (اللعاب)
saprophytism	الترمم
sarcolemma	غمد عضلى
sarcoma	ورم لحمى خبيث
scab	جرب الماشيه
scapula	العظم الكتفى
sclerosis	تصلب الانسجة
sclera	الصلبة (احدى طبقات العين)
scoliosis	الجنف (الزور)
scorbutus	داء الحفر
screening	فحص جماعى (اختبارات للتمييز والمقارنه)
secondary emission	الانبعاث الثانوى
secretion	افراز
secure toxic level	حد السمية الآمن
sediment	راسب
seed coating	تغطية البذور
seed disinfectant	مطهر يعامل على البذور
seed disinfection	تطهير التقاوى
seed furrow treatment	معاملة مراقد البذور
seeding time	موسم البذار
seedling stage	طور البادرة
segment	جزء
selective absorption	الامتصاص الاختيارى
selective herbicide	مبيد حشائش متخصص
selective insecticide	مبيد حشرى متخصص
selective toxicity	سمية اختياريه (متخصصه)
sensitivity	حساسية
sensitization	استحساس
serious case	حالة خطيرة
serous	مصلى القوام
serum	مصل
serum biochemistry	الصفات الكيماوية الحيويه للمصل
serum electrolyte	اليكتروليت المصل
serum protein	بروتين المصل
severe case	حالة تجهم
sewage	اقذار البواليع
sex attractant	مادة جاذبة جنسية
sex difference	اختلاف الجنس
sex pheromone	فورمون جنسى (مادة جاذبة جنسية)
sexual organ	عضو جنسى
shape	شكل
shaping	تشكيل
shock organ	عضو الصدمة
short life animal	حيوان ذو دورة حياة قصيرة
shortness of breath	قصر النفس
short-term toxicity test	اختبار السمية على المدى القصير

English	العربية
shortwavelength light	ضوء ذو موجات قصيرة
side-effect	تأثير جانبي
sigmoid curve	منحنى شبه بحرف السين
significant difference	اختلاف معنوي
silver impregnation	تغليف بالفضة
single active ingredient preparation	مستحضر مادة فعالة مفردة
sinuses	جيوب
site of action	مكان التأثير
size	حجم
skeletal muscle	عضلة هيكلية
skeleton	الهيكل العظمي
skin	جلد
skin irritation	هياج الجلد
slow action	فعل بطيء
sludge disposal	التخلص من الوحل
small intestine	المعي الأوسط
smog	ضباب دخاني
smoking	تدخين
smoking chemicals	كيماويات للتدخين
smooth muscle	عضلة ناعمة (ملساء)
soaking method	طريقة النقع
soil contamination	تلوث التربة
soil disinfectant	مطهر للتربة
soil fumigant	مدخن (مبخر) للتربة
soil incorporation	الدفن في التربة (الخبيء)
soil injection	حقن التربة
soil residue	مخلفات في التربة
soil sterilant	معقم التربة
soil treatment	معاملة التربة
solar radiation	أشعة الشمس
solid formulation	مستحضر صلب
solid medium	وسط صلب
solubility	الذوبان
solubilisation	الذوبانية
solution	محلول
solvent	مذيب
somatic nervous system	الجهاز العصبي البدني
Sönda	مسبار (لقياس الارتفاعات)
soot	هباب
Soret band	حزمة سوريت

English	العربية
space fumigant	مدخن فراغي
space fumigation	تدخين فراغي
species difference	اختلاف الانواع
specific activity	النشاط المتخصص
specific antagonist	مضاد متخصص
specific gravity	الكثافة النوعية
specific pathogen-free animal	حيوان مخصوص خالي من الامراض
specified poisonous substance	مادة ذات سمية متخصصة (معرفة)
spectrometry	قياس الطيف
spermary	الخصية
spermatid	النطفة
spermatogonium	الخلية الجرثومية الذكرية
sphere-type granule	حبيبة ذات شكل كروي
sphincter	العضلة العاصرة
spinal cord	الحبل الشوكي
spine	العمود الفقري (نتوء)
spleen	الطحال
splenitis	التهاب الطحال
spontaneous revertant	ارتداد تلقائي
spore germination test	اختبار انبات الجراثيم
sporulation	تبوغ (تكاثر بالانقسام البوغي)
spot	بقعة ـ لطخة
spot application	معاملة موضعية
spray	رش
spray calendar	جدولة الرش
spray compatibility chart	خريطة التوافق الخلطي بين محاليل الرش
spreader	مادة ناشرة
spreader factor	عامل الانتشار
spreading property	صفات الانتشار
sprouting accelerator	مسرع لخروج الأشطاء
sprouting inhibitor	مثبط لخروج الأشطاء
sputum	بصاق
stab cell	خلية مطعونة
stability	ثبات
stabilizer	مثبت
stabilizing agent	مادة مثبتة
standard deviation	الانحراف القياسي
standard substance	مادة قياسية
starvation	تجويع (جوع)
stasis	الركود الدموي او المعوي

English	Arabic
stationary phase	الوسط الثابت
stature	القامة (القوام)
steam fog method	طريقه البخار الضبابى
sterility	عقم
sterilization	عملية التعقيم
sterilizing action	الفعل التعقيمى
steric hindrance	اعاقة تاثيرية (فراغية)
sternum	القص (عظم الصدر)
sticker	مادة لاصقة
sticky card	كارت لاصق
stifling feeling	تغذية تؤدى للخنق
stillbirth	ولادة جنين ميت
stimulation	تنبيه (تحفيز)
stomach	معدة
stomach poison	سم معدى
strain	سلالة
stripping = extracting operation	عملية الاستخلاص
stroma	البدى (نسيج ضام)
structure-selective toxicity	السمية الاختبارية وعلاقتها بالتركيب الكيماوى
stunt	مقصوع (تقزم)
sub-actue toxicity	سمية تحت حادة
sub-chronic toxicity	سمية تحت مزمنة
subcutaneous injection (s.c.)	حقن تحت الجلد
subjective sample	عينة شخصية
sublethal concentration	تركيز غير مميت
submerged application	طريقة المعاملة بالغمر
substituent	بديل
substrate	مادة تفاعل
successive application	تطبيق متتابع
suckling period	فترة الرضاعة
superovulation	تبويض فائق
suppuration	تقيح
suprarenal	فوق الكلوة
surface active agent	مادة ذات نشاط سطحى
surface tension	الجذب السطحى
survival time	فترة البقاء
surviving animal	حيوان حى
susceptibility	الحساسية
suspensibility	التعلق
susceptive period	فترة التعرض (السلك)
swatch width	عرض محرة الرش
swelling	انتفاخ
swine	خنزير
sympathetic trunk	جذع سمبثاوى
symptomatic treatment	معاملة عرضية
synapse	اتصال
syndrome	التزامن (ظهور اعراض مرضيه فى وقت واحد)
synergism	تنشيط
synergist	مادة منشطة
synthetic organic pesticide	مبيد عضوى مخلق
systemic action	الفعل الجهازى
systemic effect	التأثير الجهازى
systemic fungicide	مبيد فطرى جهارى
systemic insecticide	مبيد حشرى جهارى
T	
tablet	قرص
target organ	هدف
taxis	انحياز (تنسيق)
technical	صنعى ــ فنى
temporary acceptable daily intake	الحد اليومى المؤقت المسموح بتناوله
temporary action	الفعل المؤقت
temporary tolerance	الحد المسموح بوجوده مؤقتا
tendon	دابرة (وتر العقوب)
tentative negligible daily intake	كمية التناول اليومى الممكن تجاهلها
teratogenic	مادة محدثة للتشوهات الخلقية
teratogenicity	ظاهرة التشوهات الخلقيه (المسخية)
teratogenicity test	اختبار التشوهات الخلقيه
teratology	علم المسوخ والتشوهات
terminal body weight	وزن الجسم النهائى
terminal residue	كمية المخلفات النهائيه
test of myelopoietic function	اختبار وظيفه تكوين النخاع العظمى
test organism	كائن حى للاختبارات
test substance	مادة اختبار
testis	الخصية
the Hill reaction	تفاعل هيل الخاص بعملية البناء الضوئى
therapeutical	علاجى (دوائى)

therapeutic effect	تأثير علاجي
therapy	معالجة (مداواة)
thin layer chromatography (TLC)	طريقة الفصل على رقائق الكروماتوجرافي
throat disorder	عدم انتظام عمل الحنجرة
thrombocyte	خلية التجلط
thrombosis	تجلط
thrombus	جلطة
thymus	الغدة المعترية الصماء (الثيموسية)
thyroid	درقي
thyroid gland	الغدة الدرقية
timely application	تطبيق زمني
time-mortality curve	منحنى العلاقة بين الموت والوقت
tissue culture	زراعة الانسجة
tolerance	التحمل
tolerance for pesticide residue	تحمل مخلفات المبيدات
toelrance level	مستوى التحمل
tonic and clonic convulsion	تشنجات توترية وارتجاجية
tonus	توتر
top dressing	تغطية سطحية
topical application	معاملة قمية (موضعية)
total count	التعداد الكلي
total diet	غذاء كامل
total diet study	دراسة التغذية الكاملة
toxicant	سم
toxic crystal	بللورات سامة
toxic dose	جرعة سامة
toxic group	مجموعة سامة
toxicity	السمية
toxicity to fish	السمية على السمك
toxicological property	الصفات او الخصائص السامة
toxicology	علم دراسة السموم
toxic symptom	أعراض التسمم
toxin	سم (توكسين)
toxoid	تكسيد (توكسين موهن)
trachea	القصبة الهوائية
transcription	نسخ
transduction	الانتقال العارض
transformation	تحول
transient	زائل (عابر)

translocating herbicide	مبيد حشائش ينتقل داخل النبات
translocation	انتقال داخل النبات
transport	ينتقل
tremor	ارتعاش (ارتجاف)
trimer	مرتب (مسو)
triplet energy state compound	مركب في حالة ثلاثية الطاقة
triradial	ثلاثي الأقطار
trunk painting	اصباغ الجذع
tubercle	درينة (حديبة)
tumor	ورم
two-year dietary administration	اختبار تناول الطعام لمدة عامان متتاليان

U

ulcer	قرحة
ulcus	قرح
ulcerous perforation	قرحة ثاقبة
ultra low volume spray	الرش بالحجم المتناهي في الصغر
ultraviolet light	الأشعة فوق البنفسجية
ultimate carcinogen	المسبب النهائي للسرطان
ULV solution	محلول متناهي في الصغر
unconsciousness	عدم الوعي (الاغماء)
uncoupler	مادة تفك الارتباط
uniform application	تطبيق متجانس
unintentional residue	مخلفات عرضية
unitary hypothesis	الافتراض الوحدوي
universality	العمومية ـ العالمية
unsteady step	خطوة متقلبة
untoward effect	تأثير معاكس
ununiformity of application	عدم تجانس التطبيق
uremia	بولينية الدم
urethra	مجرى البول
urinalysis	تحليل البول
urinary bladder	المثانة البولية
urinary system	الجهاز البولي
urobilinogen	مكون الصفراوين
use-permitted period	فترة السماح بالاستخدام
usual dose	الجرعة العادية
uterus	الرحم

V

vacuolation	تجوف (تكون فجوات)

vaginal plug	سدادة مهبلية
valid period of registration	الفترة القانونية للتسجيل
valva	مصراعى
vapor action	الفعل البخارى
vapor pressure	الضغط البخارى
varicella	جدرى الماء
vas deferens	الوعاء الناقل
vector	ناقل
vegetative nervous system	جهاز عصبى لا ارادى
vegetation accelerator	مسرع للانبات
vein	وريد
vena cava	الوريد الأجوف
ventricular flutter and fibrillation	رجفان بطينى وليفى
ventriculus	بطين
vertebra	فقارة
vertigo	دوار ادنى
vesicle	حويصلة
viscosity	لزوجة
visual cortex	قشرة بصرية
vital reaction	تفاعل حيوى
vitiligo	البرص
viviparity insect	حشرة تلد احياء
volatility	تطاير
volatilization	تطيير (تبخير)
vomiting	تقيؤ
vomiting method	طريقة التقيؤ

W

warm-blood animal	حيوان من ذوات الدم الحار
waste load	حمل فاسد
waste water treatment	معاملة الماء الفاسد
water pollutant pesticide	مبيد ملوث للماء
water pollution	تلوث الماء
water quality	نوعية الماء
water quality criteria	معايير نوعية الماء
water-repellency	طارد للماء
water seal	حاكم لتسرب الماء
water-soluble powder	مسحوق قابل للذوبان فى الماء
weakness	ضعف
weathering	التجوية
weed control	مكافحة الحشائش
weeding spectrum	نظام تواجد وانتشار الحشائش
weed killer	قاتل الحشائش
wet rot	عفن طرى
wettability	القابلية للبلل
wettable powder	مسحوق قابل للبلل
wetting agent	مادة مبللة
white blood cell	كرية دموية بيضاء
white matter	المادة البيضاء
whole body autoradiography	صورة أشعة ذاتية لكل الجسم
wildlife	الحياة البرية
wilt	يذبل
witches broom	مرض مكنسة الساحر على النباتات
World Health Organization (WHO)	منظمة الصحة العالمية
wryneck	صعر العنق

X

x-body	جسم اكس الناتج عن الاصابة الفيروسية
xylopagy	الزيلوباجى (آكل الخشب)

Y

yellowing	الاصفرار

Z

zeolite softener	مسعم الزيوليت
zero tolerance	صفر الأمان
zoospore	بوغ حيوانى

قائمة مطبوعات

الأستاذ الدكتور/ زيدان هندي عبد الحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم بكلية الزراعة جامعة عين شمس.

م	اسم الكتاب	سنة الطبع	الناشر
١	الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحتها ٢ ج	١٩٩٥	الدار العربية
٢	وقاية النباتات والأمن الغذائي	١٩٩٥	المكتبة الاكاديمية
٣	الآفات الحشرية والحيوانية	١٩٩٥	المكتبة الاكاديمية
٤	الملوثات الكيميائية والبيئة	١٩٩٦	الدار العربية
٥	آفات النخيل والتمور	١٩٩٦	المكتبة الاكاديمية
٦	أساسيات العلوم البيئية الزراعية	١٩٩٨	كلية الزراعة-جامعة عين شمس
٧	انقلاب الجنس وفقد المناعة بين المبيدات والهرمونات	١٩٩٩	كانزا جروب
٨	المكافحة المستثيرة للأمراض النباتية	١٩٩٩	كانزا جروب
٩	انتاج القطن ونظم السيطرة المتكاملة على الآفات	١٩٩٩	المكتبة الاكاديمية
١٠	التسمم الغذائي والملوثات الكيمائية	١٩٩٩	الدار العربية
١١	تحليل مبيدات الآفات	١٩٩٩	المكتبة الاكاديمية
١٢	هموم الإنسان والبيئة المبيدات/الديوكيسنات/الدخان الأسود/التليفون المحمول	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٣	فساد الأرض وتدمير الإنسان المبيدات/المخدرات/الأدوية/الهندسة الوراثية	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٤	المبيدات الفطرية ومكافحة الأمراض النباتية	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٥	ترشيد المبيدات في مكافحة الآفات	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٦	الموارد المائية والاتساخ بالمبيدات	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٧	السمية البيئة والتفاعلات الحيوية	٢٠٠٠	الدار العربية
١٨	مخاطر المبيدات على الصحة العامة والبيئة	٢٠٠٢	كانزا جروب
١٩	التكنولوجيا الحيوية والجزيئية	٢٠٠٢	كانزا جروب
٢٠	السموم النباتية ومكافحة الآفات	٢٠٠٢	كانزا جروب
٢١	نسخ وتقليد المبيدات	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٢	وبائية التعرض المزمن لمبيدات بين الصحة العامة والبيئة	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٣	مستحضرات وتطبيقات المبيدات بين القديم والحديث	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٤	بكتيريا باسيلليس ثوريلجينسيز رائدة المبيدات الحيوية	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٥	الإدارة المتكاملة لمكافحة آفات نخيل التمر	٢٠٠٤	كانزا جروب
٢٦	تخليق وتصنيع المبيدات ٢ج	٢٠٠٤	كانزا جروب
٢٧	الجاذبات الجنسية "الفورمونات"	٢٠٠٤	كانزا جروب
٢٨	الإدارة المتكاملة في مكافحة الأعشاب"الحشائش" الضارة	٢٠٠٥	كانزا جروب
٢٩	مقاومة الآفات لفعل المبيدات(المشكلة والحلول)	٢٠٠٥	كانزا جروب
٣٠	الأمان النسبي للمبيدات الميكروبية والحيوية	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣١	إدارة التعامل مع التسمم بالمبيدات	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣٢	التأثيرات الصحية والبيئية للمبيدات والغازات في حرب الخليج	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣٣	المرشد في مكافحة آفات المنازل والصحة العامة	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣٤	المبيدات والسرطان في الانسان	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٥	مبيدات التربية الزراعية	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٦	المختصر الحديث فى علم السموم (التوكسيكولوجي) والمبيدات	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٧	المبيدات والطاقة	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٨	الخطر الداهم على الاطفال والرضع والكبار	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٩	مقومات اتخاذ قرار الإدارة المتكاملة للسيطرة على الآفات والمبيدات والاعداء الطبيعية	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤٠	دليــل التداول الآمن بين مستخدمي وتجار المبيدات (التشريع والتدريب)	٢٠٠٩	كانزا جروب

مطابع الدار الهندسية/القاهرة
تليفاكس: ٣٥٤٠٢٥٩٨ محمول: ٠١٢٢٢٣٤٩٠١١



أ.د. زيدان هندى عبد الحميد

* بكالوريوس العلوم الزراعية "حشرات" كلية الزراعة جامعة عين شمس ١٩٦٣.
* ماجيستير العلوم الزراعية "كيمياء مبيدات" كلية الزراعة جامعة عين شمس ١٩٦٦.
* دكتوراه فلسفة العلوم الزراعية "مبيدات الآفات" كلية الزراعة جامعة عين شمس ١٩٦٩.
* مدرس فى علوم وقاية النبات ١٩٦٩ - ١٩٧٤ بكلية الزراعة جامعة عين شمس.
* أستاذ مساعد فى علوم وقاية النبات ١٩٧٤ - ١٩٧٩ بكلية زراعة جامعة عين شمس.
* أستاذ فى علوم وقاية النبات ١٩٧٩ وحتى الآن بكلية الزراعة جامعة عين شمس .
* وكيل كلية الزراعة جامعة عين شمس لشئون الدراسات العليا ١٩٩٢ - ١٩٩٨ .
* مستشار علمى لشركة سوميتومو كيميكل اليابانية للمبيدات منذ ١٩٧٨ وحتى الآن فى مصر والدول العربية .
* المشاركة فى معظم المؤتمرات المحلية والعالمية فى مجالات وقاية النبات - كيمياء المبيدات - المكافحة المتكاملة للآفات - المشاكل الخاصة بالتلوث البيئى .
* المشاركة فى العديد من الدورات الخاصة بالتوعية بمخاطر المبيدات والملوثات البيئية الأخرى فى مصر والدول العربية الأخرى .
* الأشتراك فى المشروعات القومية الخاصة بالمكافحة المستنيرة للآفات والتلوث البيئى والمكافحة الحيوية للآفات .
* عضو فى العديد من الجمعيات فى مجالات وقاية النبات والبيولوجية الجزيئية وكيمياء المبيدات والتوكسيكولوجى والمبيدات والتلوث البيئى .